BILDUNG, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN EINKERNIGER π-ALLYL-PALLADIUMCHLORID-KOMPLEXE MIT HETEROAROMATISCHEN STICKSTOFFBASEN-LIGANDEN

Bernhard Rau

1976

BILDUNG, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN EINKERNIGER π-ALLYL-PALLADIUMCHLORID-KOMPLEXE MIT HETEROAROMATISCHEN STICKSTOFFBASEN-LIGANDEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Bernhard Rau

aus

Augsburg

1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Hüttel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 12. 11. 1976

Satz und Druck: Steinbauer & Rau, 8000 München 2

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Oktober 1973 bis Dezember 1975 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. R. Hüttel

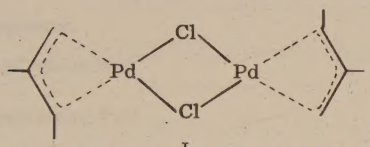
danke ich herzlich für das große Interesse und für die stets bereitwillige Unterstützung, die er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Aufrichtig gedankt sei Herrn Dozent Dr. G. Nagorsen für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse, den Herren Dr. H.A. Graf, Dr. habil. R. Knorr und Dr. H.U. Wagner für die Überlassung von Rechenprogrammen und wertvolle Diskussionen im Zusammenhang mit der Röntgenstrukturanalyse, den kinetischen NMR-Untersuchungen und den HMO-Berechnungen.

Das Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften unterstützte mich durch Überlassung von Rechenzeiten an der EDV-Anlage TR 440.

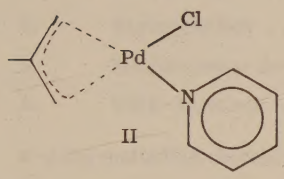
Nomenklatur

Für die Benennung der Komplexverbindungen sind die Richtlinien der IUPAC von 1970 (1) maßgebend. Danach sind die Verbindungen I und II wie folgt zu bezeichnen:



I

Di-μ-chloro-bis (1-3-η-1,2-dimethylallyl)-dipalladium



II

Chloro (1-3-η-2-methylallyl) N-pyridin-palladium

Von den IUPAC-Regeln abweichend verwenden wir im allgemeinen Teil statt dieser nach unserer Ansicht schwerfälligen Nomenklatur einfachere Bezeichnungen, wenn keine Verwechslungsmöglichkeiten gegeben sind. Verbindung I nennen wir z. B. Bis(1,2-dimethylallyl-palladiumchlorid) oder auch 1,2-Dimethylallyl-Komplex. Der Basenkomplex II wird als 2-Methylallyl(pyridin)palladiumchlorid oder, wenn verschiedene Basenkomplexe mit demselben Allylliganden zu unterscheiden sind, als Pyridinkomplex bezeichnet.

Im experimentellen Teil bemühen wir uns, wenigstens einmal die korrekte IUPAC-Bezeichnung anzuführen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A Einleitung 1

Struktur und kernmagnetische Resonanz von π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexen

Aufgabenstellung

B Allgemeiner Teil

I π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexe 3

1. Darstellung 3

2. Eigenschaften 4

3. Mechanismus der Bildung aus Olefinen 6

4. NMR-Spektren 11

II π-Allyl-palladiumchlorid-Basen-Komplexe 17

1. Allgemeines über einkernige π-Allylkomplexe des Typs (all)PdXY 17

1.1 π-Allyl-palladiumchlorid-phosphin-Komplexe 17

1.2 Struktur der einkernigen Komplexe 23

1.3 Der trans-Effekt 25

2. Komplexe mit Stickstoffbasen 28

2.1 Allgemeines 28

2.2 Allylkomplexe mit heteroaromatischen Stickstoffbasen 29

2.2.1 Darstellung 29

2.2.2 Struktur 31

2.2.3 NMR-Spektren 39

2.3 Temperaturabhängige Gleichgewichte im System Allylkomplex/Base 42

2.3.1 cis/trans-Isomerie 42

2.3.1.1 Mechanismus 62

2.3.1.2 Kinetik 65

2.3.2 Dissoziation der Basenkomplexe 71

2.3.2.1 Die Koaleszenztemperaturen 71

2.3.2.2 Einfluß von Temperatur und Molverhältnis beim System 1,2-Dimethylallyl-palladiumchlorid/Chinolin 73

Seite

2.3.3 π,σ-Übergänge 77

2.4 Verbrückte Allyl-PdCl-Basenkomplexe 80

2.4.1 Darstellung 81

2.4.2 NMR-Spektrum 84

2.5 "Gemischte" Bis-allyl-Komplexe aus Basenkomplexen? 85

III Zusammenfassung 89

C Experimenteller Teil 93

I Vorbemerkungen 93

1. Physikalische Messungen 93

2. Analysen 93

3. Ausgangsverbindungen 94

II Darstellung der Verbindungen 94

1. [Di-μ-chloro-bis(1-3-η-2-methylallyl)-dipalladium]-Komplexe 94

2. Di-μ-chloro-bis(1-3-η-1-methyl-3-deutero-allyl)-dipalladium 95

3. Basenkomplexe 96

3.1 Allgemeine Vorschrift 96

4. "Verbrückte" Basenkomplexe 101

4.1 Chloro[chinolin-2-(4'-methyl-pentenyl)-N,3'-5'-η]palladium. 101

III Untersuchungen der Basenkomplexe 105

1. Röntgenstrukturanalyse von Chloro-(1-3-η-1,2-dimethylallyl)-N-3-picolin-palladium 105

1.1 Züchtung der Einkristalle 105

1.2 Dichte 105

1.3 Werte-Tabellen 106

2. NMR-Spektren 128

3. HMO-Berechnung der Ladungsdichten und ε_{LUMO} in N-Heteroaromaten 136

4. Basenaustausch im Basenkomplex 137

5. Darstellung eines Acridinkomplexes ohne Lösungsmittel 138

6. Verhalten von Chloro-(1-3-η-1,2-dimethylallyl)-N-pyridin-palladium im Hochvakuum 138

Seite

7. Dissoziation der Basenkomplexe 138

7.1 Osmose-Versuch 138

7.2 Molmasse-Bestimmungen bei verschiedenen Molverhältnissen Base/Bis(allyl)-Komplex 139

7.2.1 Bereitung der Proben 139

7.2.2 Berechnung der theoretischen Molmassen 140

7.2.3 Berechnung der Dissoziation 141

8. "Gemischte" Bis(allyl)-Komplexe 141

Literaturverzeichnis 143

Nachtrag zu B 2.3.3 149

A Einleitung

Allyl-palladiumchlorid-Komplexe sind dimer und bestehen aus zwei Einheiten (all · PdCl) in symmetrischer Lage zueinander. Röntgenstrukturuntersuchungen ergaben, daß die beiden Pd-Atome mit den Cl-Brückenatomen eine nahezu quadratische Ebene bilden. Das zentrale C-Atom der Allylgruppe besitzt gegenüber den endständigen C-Atomen einen geringfügig (0,02 Å) kürzeren Abstand vom Pd (Abb. 1).

Im Gegensatz zur ursprünglichen Auffassung (2, 37) steht die Allylebene nicht genau senkrecht zur Pd_2Cl_2-Ebene (3, 4, 5). Der ungewöhnliche Diederwinkel von etwa 110^0 ist allen bis jetzt untersuchten Komplexen gemein. Er hat zur Folge, daß die beiden Wasserstoffatome an den endständigen C-Atomen verschieden weit vom Palladiumatom entfernt sind und ihre Abschirmung durch das Metallatom deshalb nicht gleich groß ist.

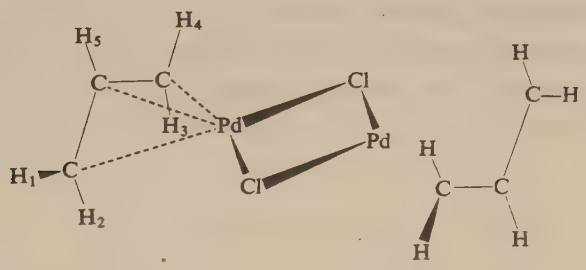


Abb. 1 Struktur des dimeren π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexes (nach Smith (4), dargestellt in Maitlis (49), Abstände und Winkel siehe S. 4)

Diese Ergebnisse wurden für die Interpretation der NMR-Spektren der Allyl-palladiumchlorid-Komplexe benutzt (9).

Da ein Schwermetallatom in einem π-Allylkomplex das Auffinden von Allylprotonen in Röntgenstrukturanalysen unmöglich macht, weiß man immer noch nicht aus unmittelbarer Zuordnung, welche Protonen vom Palladiumatom am stärksten abgeschirmt werden. Man hat sich deshalb in den letzten Jahren darauf geeinigt, die NMR-Signale auf Grund der Kopplungen der Protonen an den endständigen C-Atomen mit dem am Zentralatom zuzuordnen (6, 7, 8).

Während die NMR-Spektren von π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexen normalerweise dem AM_2X_2-Typ angehören (9), zeigen sie in koordinierenden Lösungsmitteln wie DMSO einen AX_4-Typ (10), was bedeutet, daß die terminalen Protonen nun äquivalent sind. Man deutet diese Erscheinung als Folge eines raschen inter- oder intramolekularen Austauschprozesses (10).

In den Jahren seit 1965 wurde die Umsetzung von Bis(allyl-palladiumchlorid)-Komplexen mit Lewis-Basen intensiv untersucht und eine Reihe von Erkenntnissen über das dynamische Verhalten besonders von Phosphin-Komplexen dieses Typs konnte gewonnen werden (11-14).

Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Bildung von Komplexen aus dimeren π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexen mit stickstoffhaltigen aromatischen Basen zu untersuchen und durch das Studium ihrer Eigenschaften die Kenntnisse über diesen Verbindungstyp zu vertiefen. Zum genaueren Studium der durch die basischen Liganden erzeugten elektronischen Einflüsse auf das Allylsystem sollte eine Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Komplexes angefertigt werden. Diese sollte auch zur Absicherung der Signal-Zuordnung in den NMR-Spektren dienen.

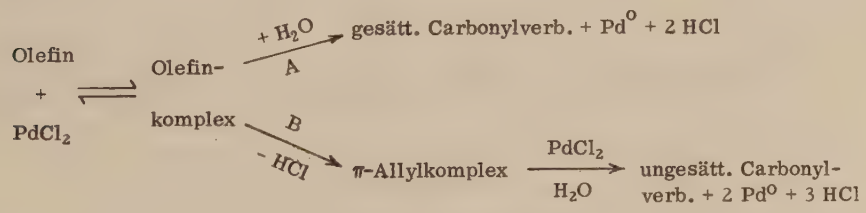
B Allgemeiner Teil

I. π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexe

1. Darstellung

Eine charakteristische Eigenschaft der Übergangsmetalle ist ihre Fähigkeit, mit organischen Molekülen Komplexverbindungen zu bilden. Besonderes Interesse fanden dabei Komplexverbindungen mit ungesättigten organischen Molekülen.

Um 1830 beschrieb W.C. Zeise, ein dänischer Apotheker, erstmals eine Verbindung der Zusammensetzung $PtCl_2 \cdot C_2H_4$ (15, 16), die, wie man heute weiß, über Chlorbrücken dimerisiert ist. Der erste Palladium-Olefin-Komplex der allgemeinen Formel $(Olefin \cdot PdCl_2)_2$ wurde von M.S. Kharasch im Jahre 1938 erhalten (17). Nun stellte sich aber heraus, daß die Reaktionsmöglichkeiten mit Erreichen der Stufe der Olefinkomplexe noch nicht erschöpft sind, sondern daß hier ein weiterer Komplextyp $(Allyl \cdot PdCl)_2$ existiert, der aus Allylalkohol (18), Allylchlorid (19) und häufig auch durch Umsetzung von $PdCl_2$ mit den Olefinen selbst entsteht (19, 20, 21).
Ein Schema für die verschiedenen Umsetzungen von Olefinen mit $PdCl_2$ stammt von R. Hüttel u. H. Christ (22):



Schema 1

Für die Darstellung der π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexe ist heute die direkte Umsetzung von $PdCl_2$ mit Olefinen die bequemste. In der von R. Hüttel eingeführten Methode werden Olefine mit einer gesättigten Lösung von $PdCl_2$ in 50proz. Essigsäure in der Wärme geschüttelt (19-23). Zahlreiche Modifikationen dieser Methode wurden beschrieben (24-27). H.C. Volger (28) ersetzte die 50proz. Essigsäure durch Eisessig und das $PdCl_2$ durch Na_2PdCl_4 und führte seine Umsetzungen in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von CH_3COONa durch. Er konnte damit das Verfahren auf

unverzweigte Olefine ausdehnen, die sich in Gegenwart von H_2O, d.h. nach der Arbeitsweise von Hüttel, gemäß Reaktion A (Schema 1) umsetzen.

In unserer Arbeit erwies sich teilweise eine weitere Variante der Methode als günstig, in der mit NaOAc oder NaOH gepufferte 70proz. Essigsäure verwendet wurde.

2. Eigenschaften

π-Allyl-Komplexe des Pd(II) sind im allgemeinen wesentlich stabiler als π-Olefin-Komplexe. Röntgenstrukturuntersuchungen (4, 5) ergeben folgendes Bild:

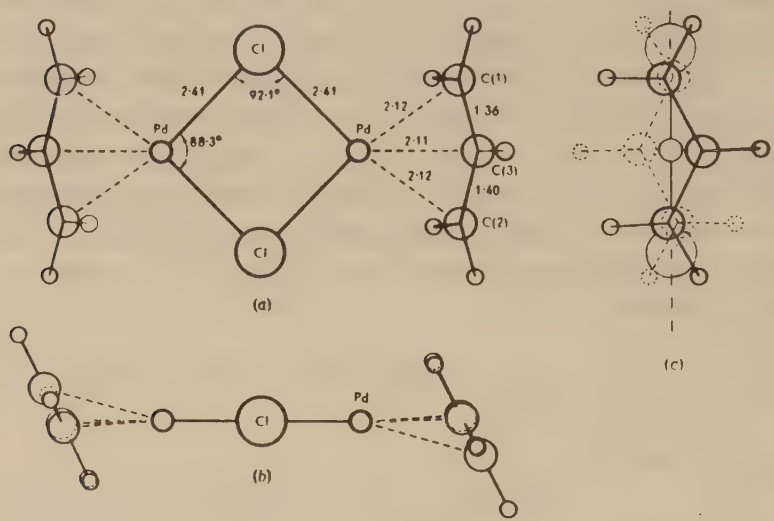


Abb. 2 Interatomare Abstände und Winkel in $(C_3H_5 \cdot PdCl)_2$ nach Smith (4)

In der Allylgruppe liegt ein völliger Valenzausgleich vor, was von R. Hüttel und H. Christ (23) auf chemischem Wege bewiesen werden konnte: Sie stellten nämlich fest, daß aus Paaren von isomeren Olefinen identische π-Allylkomplexe entstehen:

2-Methyl-buten-(1) und 2-Methyl-buten-(2),
2,3-Dimethyl-buten-(1) und 2,3-Dimethyl-buten-(2)

liefern jeweils dieselben Allylkomplexe.

Infolge des vollständigen Ladungsausgleichs nimmt die sp^2-hybridisierte (28) Allylgruppe überwiegenden π-Bindungscharakter zum Zentralatom an. Kettle und Mason (29) haben die Bindungsverhältnisse zwischen Metall und Allylgruppe näher untersucht. Sie nehmen zwei Grenzfälle der Bindung an: Allylgruppe und Koordinationsebene des Metalls sind coplanar bzw. stehen genau senkrecht zueinander. Berechnungen zeigten, daß die Orbitalüberlappung für einen Diederwinkel zwischen 102^0 und 114^0 ein Maximum ergibt. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen haben diese Theorie bestätigt.

Die π-Elektronen der Allylgruppe füllen durch Orbitalüberlappung zwei leere dsp^2-Hybridorbitale des Palladiums (Abb. 3 (a)):

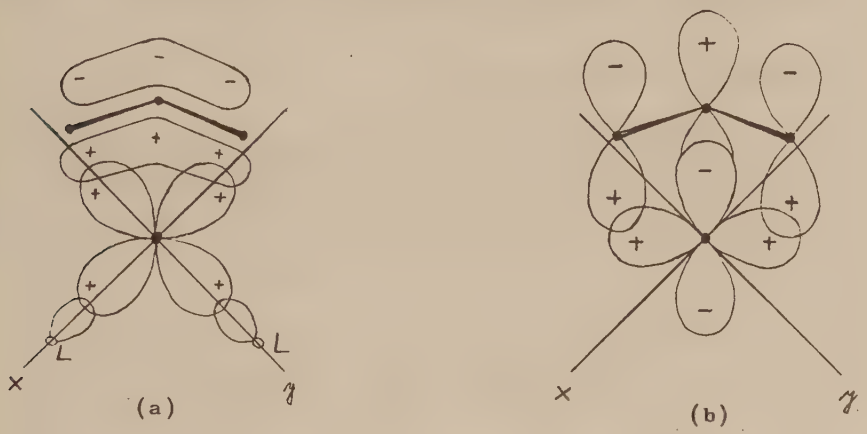


Abb. 3 schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse zwischen Pd(II) (d^8) und der Allylgruppe

(a) "σ-Bindung" zwischen zwei leeren dsp^2-Hybridorbitalen des Pd und den π-Elektronen der Allylgruppe

(b) Rückbindung ("π-Bindung") über das gefüllte d_{xy}-Orbital des Pd in die antibindenden π^*-Orbitale der Allylgruppe (Allylanion oder -radikal)

Über gefüllte d-Orbitale erfolgt eine Rückbindung (back donation) in die antibindenden π^*-Orbitale der Allylgruppe (Abb. 3 (b)).

Der völlige Valenzausgleich der Allylgruppe wird außerdem in den kernmagnetischen Resonanzspektren der π-Allylkomplexe sichtbar:

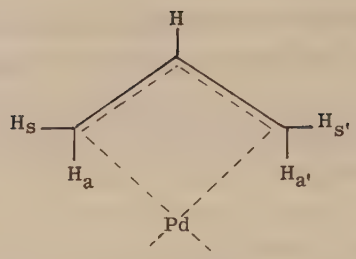


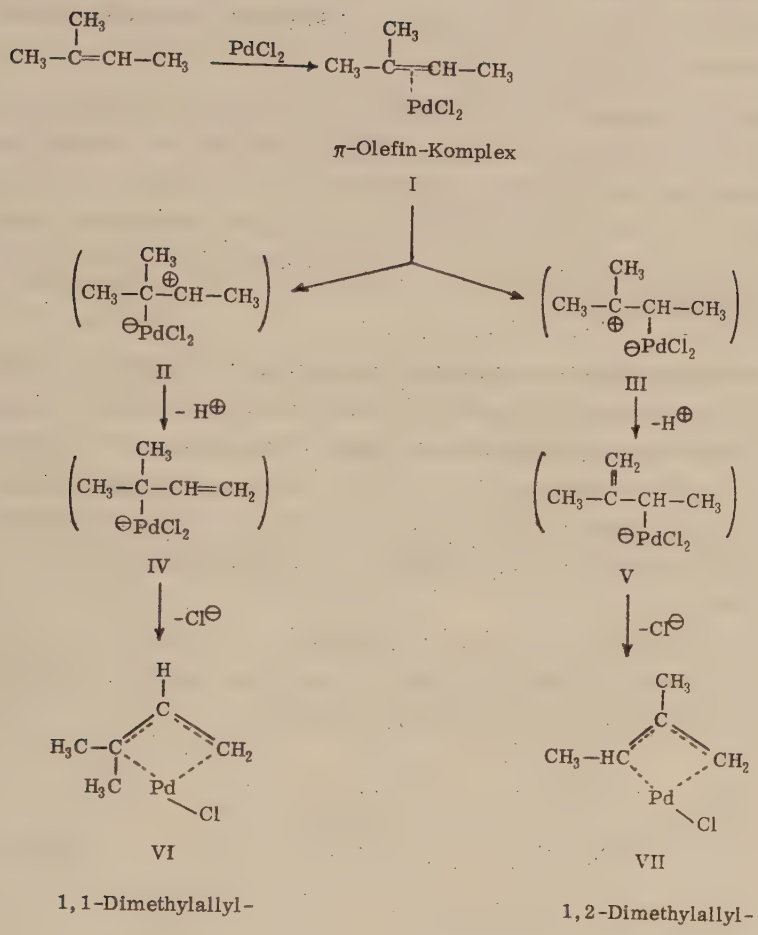
Abb. 4 Valenzausgleich der Allylgruppe

Die Protonen H_s und $H_{s'}$ bzw. H_a und $H_{a'}$ sind gleichwertig.

3. Mechanismus der Bildung aus Olefinen

Aus früheren Arbeiten (21, 22) ist bekannt, daß die Bildung der π-Allylkomplexe aus Olefinen und $PdCl_2$ über π-Olefinkomplexe verläuft. Vom intermediär gebildeten π-Olefinkomplex können zwei konkurrierende Reaktionen ausgehen (siehe Schema 1; S. 3): die Bildung von Carbonylverbindungen (Wacker-Reaktion) (30, 31, 32) und die Bildung von π-Allylkomplexen.

Hüttel und Christ (22) stellten fest, daß die Weiterreaktion der π-Olefinkomplexe in wäßrigem Medium von den relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden möglichen Reaktionswege abhängt. Dabei reagieren unsubstituierte Olefine bevorzugt zur Carbonylverbindung und Pd^0, während an der Doppelbindung verzweigte Olefine überwiegend π-Allylkomplexe ergeben. Der unterschiedliche Reaktionsverlauf von an der Doppelbindung verzweigten und nicht verzweigten Olefinen läßt sich interpretieren, wenn man davon ausgeht, daß der zunächst gebildete π-Olefinkomplex in eine σ-Palladiumverbindung übergeht, in welcher der olefinische Ligand eine mehr oder weniger positive Ladung besitzt. Das formale Carbeniumion spaltet, um sich zu stabilisieren, ein benachbartes Proton ab, und die so entstehende Doppelbindung kann unter Valenzausgleich zum in Allylstellung bereitstehenden Palladium eine π-Bindung ausbilden. Am Beispiel des 2-Methyl-buten-(2) läßt sich der Reaktionsablauf wie folgt formulieren (33):



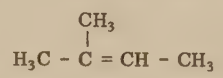
Schema 2 Bildung von π-Allylkomplexen aus 2-Methyl-buten-(2) (vereinfachte, "einkernige" Schreibweise)

Setzt man voraus, daß die π,σ-Isomerisierung des π-Olefinkomplexes I in beiden Richtungen erfolgen kann, dann ist die Bildung des Zwitterions III aus sterischen wie energetischen Gründen eindeutig bevorzugt (Stabilisierung des tertiären Carbeniumions in III), was schließlich zur Bildung des 1,2-Dimethylallyl-palladiumchlorid-Komplexes VII führt. Der experimentelle Befund ergibt aber, daß als Nebenprodukt auch der

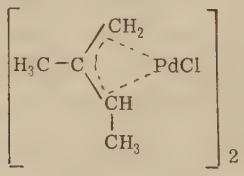
1,1-Dimethylallyl-Komplex VI gebildet wird (33, 34), was bedeutet, daß - wenn auch in geringem Maße - das Zwitterion II mit seinem sekundären Carbenium-Kohlenstoff ebenfalls zum Zuge kommt.

In vorstehendem Beispiel erfolgt die Deprotonierung in der Zwischenstufe III an einer Methylgruppe. Da das Carbeniumion zwei Methylsubstituenten trägt, kann nicht unterschieden werden, welche Methylgruppe deprotoniert wird. Befinden sich aber am Carbenium-C ungleiche Alkylsubstituenten, so folgt die Deprotonierung den Regeln der E_1-Eliminierung, d.h. die Tendenz zur Protonenabspaltung nimmt in der folgenden Reihe ab: $CH > CH_2 > CH_3$.

Zusammenfassend läßt sich aussagen, daß bei der Allylkomplexbildung aus Olefinen und $PdCl_2$ nach Schema 2 alle Reaktionsprodukte, die aus den postulierten Zwischenstufen ableitbar sind, entstehen. Für die Struktur und die Ausbeuten der entstehenden Komplexe sind thermodynamische und kinetische Faktoren bestimmend. Auf die bevorzugte Bildung gewünschter Produkte kann durch Variation der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Lösungsmittel und Zusätze, in beschränktem Ausmaß Einfluß genommen werden.
Nicht geklärt ist bis heute, ob bei der Allylkomplexbildung nur einheitliche Komplexe im Gemisch entstehen, oder ob sich statt eines Komplexgemisches A + B ein Mischkomplex A/B bilden kann, z.B. aus 2-Methylbuten-(2)

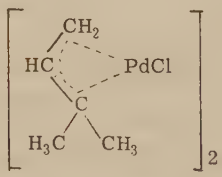


nicht nur die beiden Komplexe



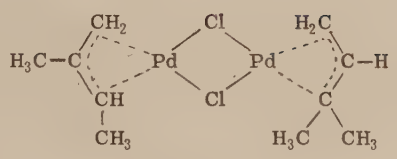
A

und



B

sondern auch ein "Mischkomplex":

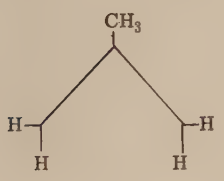


Mischkomplex A/B

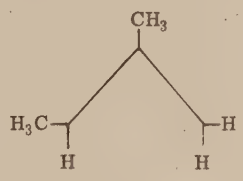
Auch wir konnten uns keine verifizierbaren Versuche ausdenken, diese Frage zu beantworten. Vgl. S. 85 - 88 .

Für unsere Untersuchungen war es erforderlich, möglichst einheitliche und einfache (bezüglich der NMR-Spektren) Allylkomplexe in guten Ausbeuten herzustellen. Wir konnten dabei auf die von M. McNiff (34) im Umgang mit Allylkomplex-Gemischen gewonnenen Erfahrungen aufbauen.

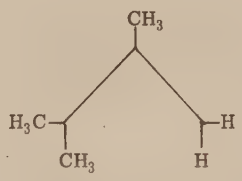
Folgende fünf Liganden stellten sich für unser Projekt als am geeignetsten heraus.



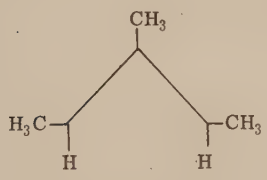
2-Methylallyl-



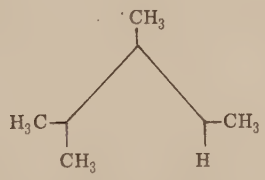
1,2-Dimethylallyl-



1,1,2-Trimethylallyl-



1,2,3-Trimethylallyl-



1,1,2,3-Tetramethylallyl-

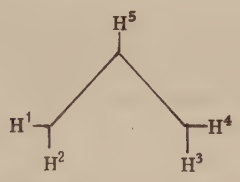
Tab. 1 Übersicht der dargestellten Komplexe (Bedingungen u. Ausbeuten)

eingesetztes Olefin	Lösungsmittel u. Zusätze	Molverhältnis Pd : Olefin	Temp. (°C)	Zeit (min)	Produkt	% Ausbeute (bezog. auf Pd)
Methallyl-chlorid	70 % Essigsre. NaOH	1 : 4	85	120	2-Methyl-allyl-	94
2-Methyl-buten-(2)	50 % Essigsre. NaOH	1 : 2,5	85	45	1,2-Dimethylallyl	83
2,3-Dimethyl-buten-(2)	70 % Essigsre.	1 : 1,7	85	30	1,1,2-Trimethylallyl-	87
3-Methyl-penten-(2)	Eisessig, NaCl, NaOAc	1 : 1,7	85	25	1,2,3-Trimethylallyl-	93
2,3-Dimethyl-penten-(2)	50 % Essigsre. NaOH	1 : 1,7	85	25	1,1,2,3-Tetramethylallyl-, 1-Äthyl-1,2-dimethylallyl-, 1,1-Dimethyl-2-äthylallyl- *	89

*Aus dem ursprünglichen Komplexgemisch, das die Komponenten in der genannten Reihenfolge etwa im Verhältnis 10 : 10 : 1 enthielt, konnte der 1,1,2,3-Tetramethylallyl-Komplex durch Säulenchromatographie auf ca. 70 % angereichert werden.

4. NMR-Spektren

In der Literatur herrscht immer noch keine völlige Einigkeit in der Interpretation der NMR-Spektren von Bis(π-allyl-palladiumchlorid)-Komplexen. Dehm und Chien (9), die als erste auf Grund des NMR-Spektrums die Allylstruktur des Liganden erkannt hatten, schlugen 1960 erstmals eine Deutung vor.



Es zeigt drei Sorten von Protonensignalen im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 2 (AM_2X_2-Typ). Infolge des Valenzausgleichs in der Allylgruppe sind demnach die syn-Protonen H^1 und H^4 bzw. die anti-Protonen H^2 und H^3 (syn und anti bezüglich H^5) identisch. Syn- und anti- Protonen differieren in ihrer chemischen Verschiebung um 62 Hz. Eine ähnlich große Differenz von 40 Hz zwischen α- und β-Protonen im C_5H_6-Ring wurde im (π-C_5H_5) (C_5H_6)Co beobachtet (35). Analog dazu nahmen Dehm und Chien an, daß die syn-Protonen näher am Palladiumatom sitzen und dadurch stärker abgeschirmt werden als die anti-Protonen. Sie ordneten deshalb die Signale bei tieferem Feld den anti-Protonen, die bei höherem Feld den syn-Protonen zu.

Auf Grund der Kopplungskonstanten der endständigen Allylprotonen mit H^5, in Analogie zu cis- und trans-Kopplungen in Olefinen, führte der Arbeitskreis um B.L. Shaw (6) 1961 die umgekehrte Zuordnung ein. Gestärkt wurde diese Annahme durch Rowe (37) und Smith (4), die in Röntgenstrukturuntersuchungen Anhaltspunkte dafür fanden, daß nicht die syn- sondern die anti-Protonen näher am Palladiumatom sitzen. Ihren Argumenten haben sich die meisten Autoren angeschlossen (38, 39, 7).

Die jüngste Publikation zum Problem der Zuordnung erschien 1973 wiederum von Shaw (8). Während seit Dehm und Chien alle Autoren (41-45) das NMR-Spektrum des π-Allyl-PdCl-Komplexes als zum AM_2X_2-Typ gehörig betrachteten, erkannte Shaw, daß die Spektren bei hoher Auflösung weit komplizierter sind als früher angenommen wurde. So besteht die Resonanz des Protons am zentralen Allylkohlenstoff (H^5) aus 11 Linien, die syn- und anti-Protonen erscheinen jeweils in 8 Linien.

	$\tau_{1,4}$	$\tau_{2,3}$	τ_5
$[(all)PdCl]_2$:	5,89 (8)	6,94 (8)	4,61 (11)

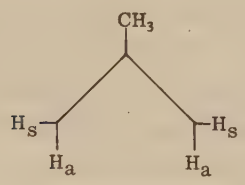
$J(H^2H^5)$: 12,1 Hz; $J(H^1H^5)$: 6,8 Hz; $J(H^1H^2)$: 2,8 Hz;
$J(H^1H^4)$: 2,7 Hz; $J(H^1H^3)$: 0,2 Hz; $J(H^2H^3)$: 0,5 Hz.

Shaw schlägt vor, das Spin-System von symmetrischen π-Allylkomplexen besser als AA'BB'C zu beschreiben. Die relative Größe der Kopplungen der syn- bzw. anti-Protonen mit dem Proton am Zentralatom ist die gleiche wie sie bei Alkenen gefunden wurde: $J(HH)_{trans} > J(HH)_{cis}$ (46).

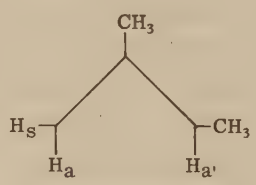
Befindet sich ein Substituent an C(1) oder C(3) des Allylsystems, so wird heute allgemein angenommen, daß er aus sterischen Gründen die cis- Position bevorzugt (7, 25, 47-49).

Nun hat M. McNiff in seiner Dissertation (34), in der er zahlreiche ein- und mehrfach-substituierte Bis(allyl-palladiumchlorid)-Komplexe untersuchte, darauf hingewiesen, daß eine auffällige Konstanz der τ-Werte für die Allylprotonen und die Substituenten-protonen in den Komplexreihen herrscht - aber nur, wenn man eine der beiden vorstehenden, heute anerkannten Prämissen ins Gegenteil verkehrt.

Das Problem der Zuordnung soll an den beiden folgenden Beispielen verdeutlicht werden:



2-Methylallyl-



1,2-Dimethylallyl-

Die beiden Allylkomplexe liefern folgende NMR-Spektren (schematisch):

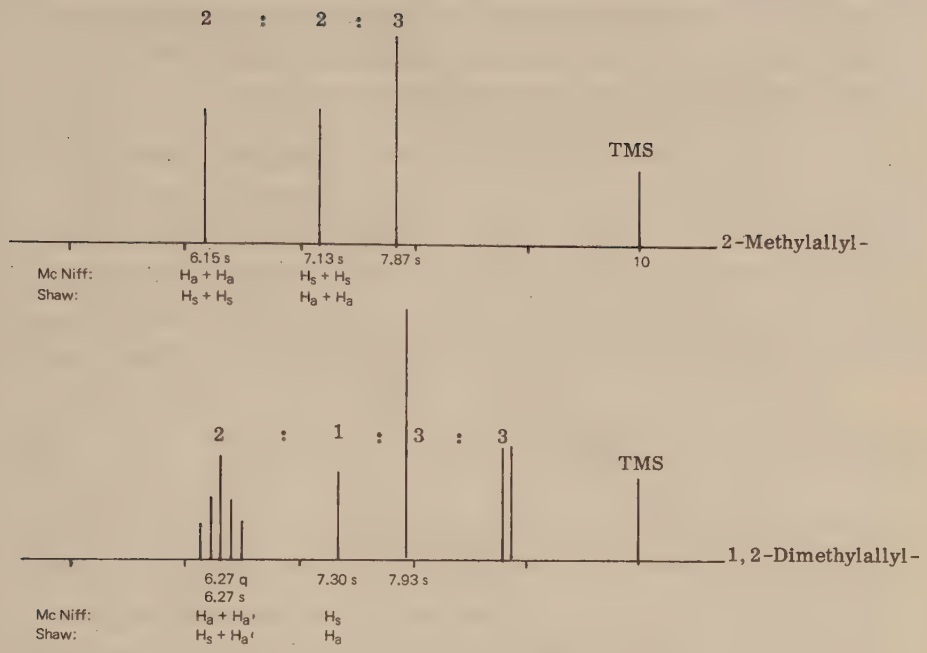


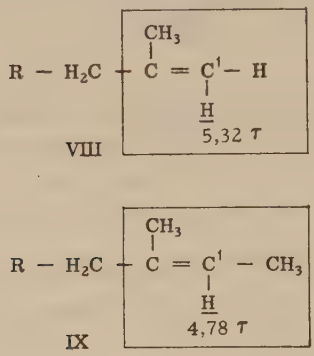
Abb. 5 Zuordnung der Allylprotonen-Signale nach McNiff und Shaw im 2-Methylallyl- und 1,2-Dimethylallyl-palladiumchlorid-Komplex

Nach dem Vorschlag McNiffs sind die Singuletts bei 6,15 τ (2-Methylallyl-) bzw. 6,27 τ (1,2-Dimethylallyl-) den anti-Protonen (H_a) zuzuordnen. Das Proton $H_{a'}$ im 1,2-Dimethylallyl-Komplex (Quartett bei 6,27 τ) erfährt die gleiche chemische Verschiebung wie H_a im unsubstituierten Komplex (These von der relativen Konstanz der Signale entsprechender Protonen in verschieden substituierten Komplexen (33)).

Wir konnten durch eine Röntgenstrukturanalyse (S. 32-38) zeigen, daß im 1,2-Dimethylallyl-System der Methylsubstituent am C(1)-Atom ausschließlich die syn-Stellung einnimmt.

Folgt man der Ansicht McNiffs, so hat die Methylgruppe am C(1)-Atom keine elektronische Wirkung auf $H_{a'}$.

Vergleicht man den elektronischen Einfluß, den ein Methylsubstituent auf ein geminales Proton ausübt, in entsprechenden Olefinen, so findet man, daß eine Methylgruppe die Abschirmung eines Protons am gleichen sp^2-hybridisierten C-Atom schwächt und dessen Resonanz nach tieferem Feld verschiebt.

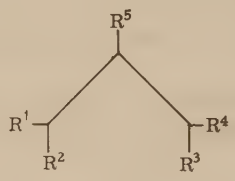


Die Methylgruppe in Olefin IX verschiebt die Resonanz eines Protons H am gleichen sp^2-hybridisierten C-Atom um 32 Hz nach tieferem Feld verglichen mit dem am C(1)-Atom nicht substituierten Olefin VIII.

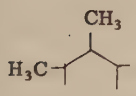
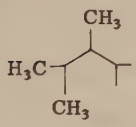
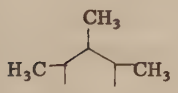
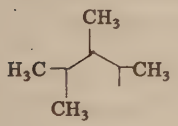
VIII: 2-Methyl-penten-(1); IX: 3-Methyl-penten-(2)

In Allylkomplexen ist aber der gleiche elektronische Einfluß eines Methylsubstituenten wirksam wie in den vorstehenden Olefinen; damit ist die "These von der relativen Konstanz der Protonensignale" nicht länger vertretbar. Richtig ist vielmehr die von Shaw vorgeschlagene, gegenteilige Zuordnung der Protonensignale: Die Resonanz des anti-Protons H_a im 2-Methylallyl-Komplex bei 7,13 τ wird durch den elektronischen Einfluß der Methylgruppe im 1,2-Dimethylallyl-Komplex nach tieferem Feld verschoben ($H_{a'}$ bei 6,27 τ).

In der Interpretation unserer NMR-Spektren von π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexen folgen wir von nun an den von Shaw eingeführten Prinzipien.



Tab. 2 Resonanzsignale der dargestellten Bis(π-Allyl-PdCl)-Komplexe, aufgenommen in $CDCl_3$; τ (TMS als interner Standard)

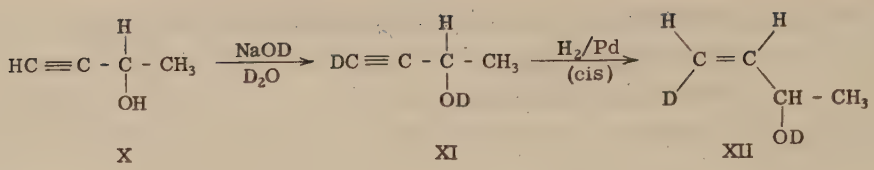
Allyl-system	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
	H 6,15 (s)	H 7,13 (s)	H 7,13 (s)	H 6,15 (s)	CH_3 7,87 (s)
	CH_3 8,75 (d)	H 6,27 (q)	H 7,30 (s)	H 6,27 (s)	CH_3 7,93 (s)
	CH_3 8,61 (s)	CH_3 8,73 (s)	H 6,80 (s)	H 6,26 (s)	CH_3 7,91 (s)
	CH_3 8,77 (d)	H 6,46 (q)	H 6,46 (q)	CH_3 8,77 (d)	CH_3 7,97 (s)
	CH_3 8,67 (s)	CH_3 8,81 (s)	H 5,95 (q)	CH_3 8,72 (d)	CH_3 8,01 (s)

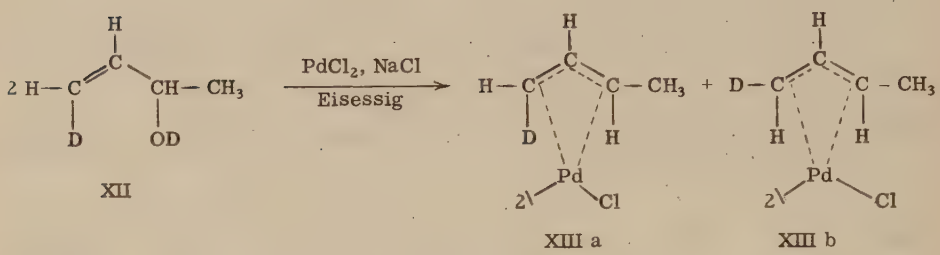
Eine experimentell fundierte Zuordnung der NMR-Signale zu den Allylprotonen sollte sich auch treffen lassen, wenn es gelänge, einen an bekannter Stelle einheitlich deuterierten Allylkomplex herzustellen.

Unvollständig und unspezifisch deuterierte Allylkomplexe des Pd(II) wurden bereits 1969 von H.C. Volger (50) erhalten, als er den H/D-Austausch bei der Komplexbildung aus Olefin und Na_2PdCl_4 in Monodeuteroessigsäure H_3C-COOD untersuchte (Reaktionstemperatur 85°C, Zeit 1-4 Stdn.).

Volger weist darauf hin, daß deuterierte Komplexe unter diesen Bedingungen nur entstehen, wenn zur Reaktionslösung nach einer bestimmten Zeit Natriumacetat zugegeben wird. Dabei werden die Wasserstoffatome im Allylsystem sowohl in syn- und anti-Stellung als auch in Methylsubstituenten durch Deuterium ersetzt.

Um einen H/D-Austausch dieser Art auszuschließen, führten wir in der folgenden Versuchsreihe die letzte Stufe ohne Zusatz von Natriumacetat aus.



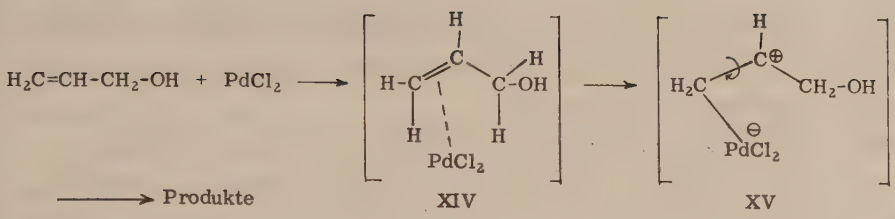


2-Hydroxy-butin-(3) X wurde mit $NaOD/D_2O$ am Acetylenkohlenstoff (und Sauerstoff) deuteriert, das Reaktionsprodukt XI durch Lindlar-Hydrierung in cis-H-Butenol XII übergeführt und dieses mit $PdCl_2/NaCl$ in Eisessig in den π -Allylkomplex umgewandelt. Statt des erhofften Komplexes XIII a mit Deuterium in anti-Position entstand ein Gemisch XIII a : XIII b = 46 : 54.

Dieser Befund kann nur erklärt werden, wenn man bei der Allylkomplexbildung aus Allylalkoholen eine Zwischenstufe annimmt, in der eine Rotation um die C(1)-C(2)-Achse stattfinden kann (vgl. dazu Schema 2, S. 7).

Die Umsetzung von Allylalkoholen mit $PdCl_2$ ist ausführlich untersucht worden (18, 51-55). Das Hauptinteresse fanden jedoch die bei der Umsetzung als Oxidationsprodukte entstehenden Furanderivate, während man die Bildung von Allylkomplexen auf im Reaktionsablauf entstehende resonanzstabilisierte Allylanionen, für die eine cis/trans-Isomerisierung unwahrscheinlich ist, zurückführte.

Auf Grund unseres Ergebnisses neigen wir jedoch jetzt zu der Annahme, daß auch die Komplexbildung von 1-Methylallyl-palladiumchlorid aus Allylalkohol und $PdCl_2$ der aus Olefinen analog ist, d.h. über eine freie Drehbarkeit gestattende zwitterionische Struktur verläuft, etwa wie in folgendem Schema angedeutet:



Schema 3

Das in unserem Versuch entstandene syn- und anti-D-Gemisch resultiert aus einer Rotation um die C(1)-C(2)-Achse in einer Zwischenstufe analog XV (Schema 3).

II. π-Allyl-palladiumchlorid-Basen-Komplexe

1. Allgemeines über einkernige π-Allyl-Komplexe des Typs (all)PdXY

Dehm und Chien (10) beobachteten 1960, daß sich der NMR-Spektraltyp von dimeren π-Allyl-PdCl-Komplexen änderte, wenn die Spektren in koordinierenden Lösungsmitteln gemessen wurden (siehe auch S.2).

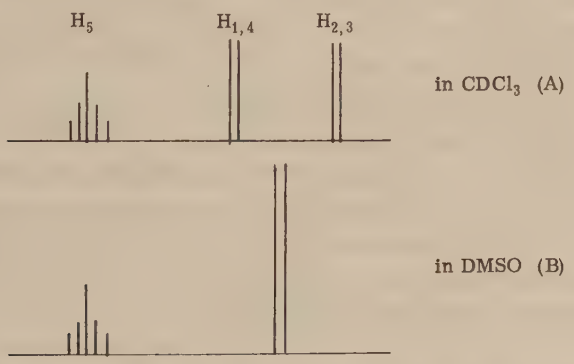


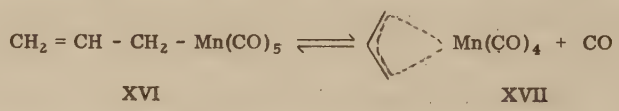
Abb. 6 NMR-Spektrum von Bis(π-allyl-palladiumchlorid) in $CDCl_3$ und DMSO (schematisch) nach (10)

Über ein ähnliches Spektrum wie (B), das sie von Allyl-Grignard-Verbindungen erhalten hatten, berichteten 1959 Nordländer u. Roberts (56). Sie schlugen als Erklärung dieses Phänomens ein Gleichgewicht

$$MgBr - CH_2 - CH = CH_2 \rightleftharpoons CH_2 = CH - CH_2 - MgBr \qquad \text{Gl. (1)}$$

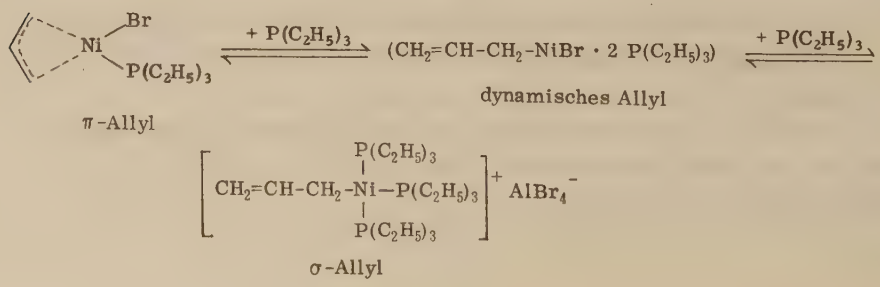
vor. Der rasche Austausch, der zur Ununterscheidbarkeit der 4 Methylenprotonen führt, kann inter- oder intramolekular erfolgen.
Dieselben Autoren stellten später fest (57), daß sich die NMR-Signale der Methylprotonen im γ,γ-Dimethylallyl-magnesiumbromid bei tiefen Temperaturen verbreiterten und schließlich in zwei gleiche Komponenten aufspalteten. Das bedeutet, daß die beiden Isomeren gemäß vorstehendem Gleichgewicht (1) im Falle des γ,γ-Dimethylallyl-magnesiumbromids bei tiefen Temperaturen im NMR-Spektrum unterscheidbar sind.

Seit den Arbeiten von Nordländer und Roberts (56, 57) und Mc Clellan (58) unterscheidet man an Hand der NMR-Spektren drei Typen von Allylmetallverbindungen: Bei Übergangsmetallen kannte man bis dahin π- und σ-Allylmetallverbindungen, während bei Hauptgruppenelementen, z.B. Magnesium, der "dynamische" Typ beobachtet wird (Gl. (1), s.o.).
Bekannt waren außerdem Übergänge zwischen den Typen von Allylmetallverbindungen im Sinne von σ-Allyl $\rightleftharpoons$ π-Allyl (58, 59) wie z.B. zwischen XVI und XVII:



Dehm und Chien also entdeckten den Übergang: π-Allyl $\rightleftharpoons$ dynamisches Allyl.

Wilke et al. (60) beobachteten beim Zink den Übergang: dynamisches Allyl $\rightleftharpoons$ σ-Allyl. Schließlich konnten von ihnen am π-Allylnickelbromid durch Adduktbildung mit Phosphin alle Übergänge: π-Allyl $\rightleftharpoons$ dynamisches Allyl $\rightleftharpoons$ σ-Allyl verwirklicht werden. Die σ-Allylverbindung ist allerdings nur zu beobachten, wenn das Halogenatom des Allylnickelbromids in ein komplexes Anion einbezogen wird.



Man bezeichnet die Übergänge von einem Bindungstyp in einen anderen allgemein als dynamisches Verhalten und Moleküle, die ein solches Verhalten zeigen, als "fluxional" oder "sterically nonrigid".

Alexander und Mitarbeiter (48) untersuchten NMR-spektroskopisch das dynamische Verhalten von dimeren π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexen am Beispiel des Bis(1-Isopropylallyl-palladiumchlorid) und seinem 2-Methyl-Homologen. Beim Erwärmen der Probe zeigte sich eine Verbreiterung der Signale und schließlich Koaleszenz. Die Autoren deuteten dies als einen π,σ-Übergang.

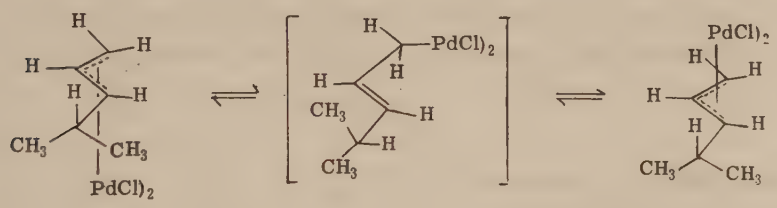


Abb. 7 π,σ-Übergang am 1-Isopropylallyl-palladiumchlorid-Komplex bei Temp. > 70°C (entnommen aus 48)

Wir haben die Temperaturabhängigkeit der von uns dargestellten dimeren π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexe bis zu Temperaturen von 150°C untersucht, aber niemals Anzeichen für solche π,σ-Übergänge gefunden (Zersetzung aller Komplexe bei Temp. > 120°C). Das bedeutet, daß bei einfach substituierten (nur Methylsubstituenten am Allylsystem) und unsubstituierten Allyl-PdCl-Komplexen keine Isomerisierung des Allylliganden und damit kein π,σ-Übergang auftritt.

Gibt man aber zum dimeren Komplex eine Lewis-Base, wie Triphenylphosphin, dann treten dynamische Phänomene auf, die von der Temperatur und vom Verhältnis Base/Komplex abhängen (11-14, 62).

1.1 π-Allyl-palladiumchlorid-phosphin-Komplexe

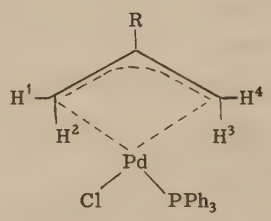
Das Verhalten von π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexen in Gegenwart von tertiären Phosphinen wurde in den letzten Jahren von mehreren Forschungsgruppen untersucht (12-14, 36, 62). Die wichtigsten Ergebnisse stammen von Vrieze et al. (12-14) und von Powell und Shaw (62). Sie untersuchten eine große Zahl verschiedener π-Allyl-PdCl-Komplexe, die im wesentlichen das gleiche allgemeine Verhalten gegenüber

Phosphinen zeigten, so daß die Komplexe mit dem Liganden 2-Methylallyl-, deren Spektren am einfachsten sind, als typisch für die ganze Reihe betrachtet werden können.

Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß π-Allyl- und 2-Methylallyl-Systeme nicht in jedem Fall das gleiche Verhalten aufweisen. So zeigten Shaw und Singleton (63, 64) an einigen Ir(III)-Komplexen, daß unsubstituierte Allylliganden mehr zu σ-, 2-Methylallyl-Liganden mehr zu π-Strukturen neigen. Dasselbe gilt für Allylkomplexe des Pt(II) (65, 66).

Das typische NMR-Spektralmuster des 2-Methylallyl(triphenylphosphin)palladiumchlorids und sein Temperaturverhalten soll stellvertretend für alle derartigen Komplexe angegeben werden, da alle Autoren in der Zuordnung der Protonensignale übereinstimmen:

Tab. 3 NMR-Signale von 2-Methylallyl-(triphenylphosphin)palladiumchlorid; (b) = breit



R = $-CH_3$

Temp. (°C)	H^1 (τ)	H^2 (τ)	H^3 (τ)	H^4 (τ)	LM	Lit.
-40	5,50	6,38	7,20	7,11	$CDCl_3$	(14)
+34	5,50 (b)	6,42 (b)	7,18 (b)	7,09 (b)	$CDCl_3$	(62)
+60	6,28	6,81	6,81	6,28	$CDCl_3$	(67, 68)
+140	ein Signal bei 6,60				o-$C_6H_4Cl_2$	(67, 68)

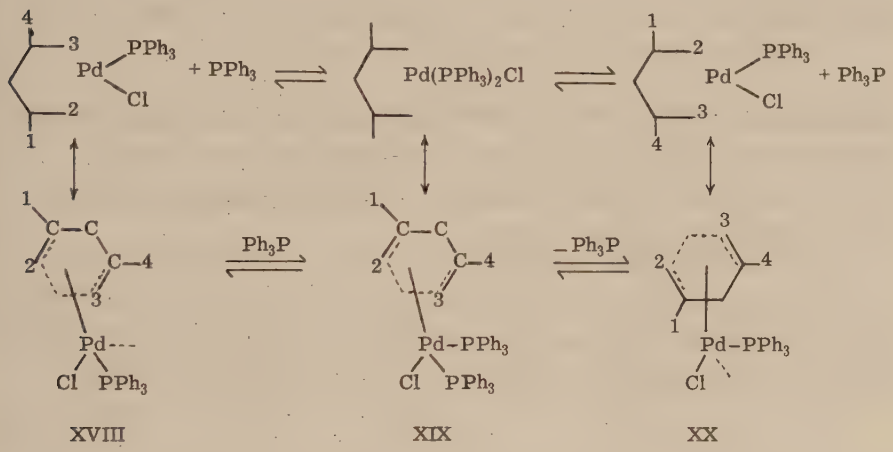
Für substituierte Allyl-Komplexe gilt diese Zuordnung nur unter der Annahme, daß der Triphenylphosphin-Ligand in trans-Stellung zum substituierten C-Atom (C(1) oder C(3)) fixiert ist, wofür man elektronische oder sterische Faktoren verantwortlich macht (69).

Die temperaturabhängige Änderung der Protonenresonanzen (Tab. 3; +60°C u. 140°C) ist charakteristisch für den Übergang: π-Allyl $\rightleftharpoons$ dynamisches Allyl.

Dieselbe Änderung der Protonenresonanzen zeigte sich auch ohne Temperaturerhöhung, wenn man das Verhältnis Phosphin/Bis(allyl)-Komplex erhöhte.

Die Autoren unterscheiden zwei Systeme: 1. $[R_3P]/[Pd] > 1$
2. $[R_3P]/[Pd] < 1$

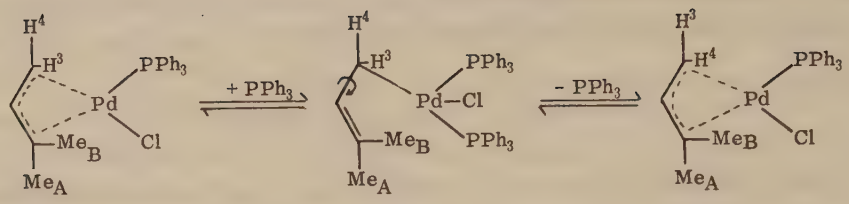
Im System $[R_3P]/[Pd] > 1$ findet nach Vrieże et al. ein Austausch von gebundenem mit freiem PPh_3 statt, der als bimolekulare Reaktion dargestellt wird:



Schema 4: Phosphin-Austausch nach Vrieze (12), dargestellt in Maitlis (49); in der unteren Reihe sind die Phosphinkomplexe als unvollständige Halb-Sandwich-Verbindungen gezeichnet

Der 5fach koordinierte Zwischenzustand XIX besitzt pseudotrigonale Symmetrie und die Allylgruppe kann in ihrer Ebene rotieren. Je nachdem, welche Phosphingruppe XIX wieder verläßt, und nach einer entsprechenden Rotation, kann sich Komplex XVIII oder Komplex XX bilden. Der postulierte Zwischenkomplex XIX ist wegen sehr kurzer Lebensdauer nicht zu beobachten.

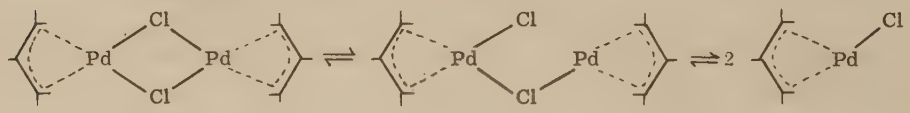
Aus sterischen Gründen ist nach Powell und Shaw ein 5fach koordinierter Komplex XIX aber unwahrscheinlich. Sie sind der Meinung, daß sich bei Phosphinüberschuß ein 4fach koordinierter σ-Allyl-Komplex XXI bildet, da sie im Spektrum die Äquivalenz von H^3 u. H^4, nicht aber von Me_A u. Me_B beobachten.



XXI

Schema 5 Gleichgewichte von 1,1-Dimethylallyl(triphenylphosphin)palladiumchlorid mit überschüssigem Phosphin nach Powell und Shaw (62)

Im System $[R_3P]/[Pd] < 1$ deuten die NMR-Spektren auf einen Austausch zwischen einkernigem Basenkomplex und zweikernigem Bis(allyl)-Komplex hin. Vrieze et al. gehen auf Grund kinetischer Untersuchungen davon aus, daß dem Austausch ein Gleichgewicht des dimeren Komplexes vorgelagert ist.

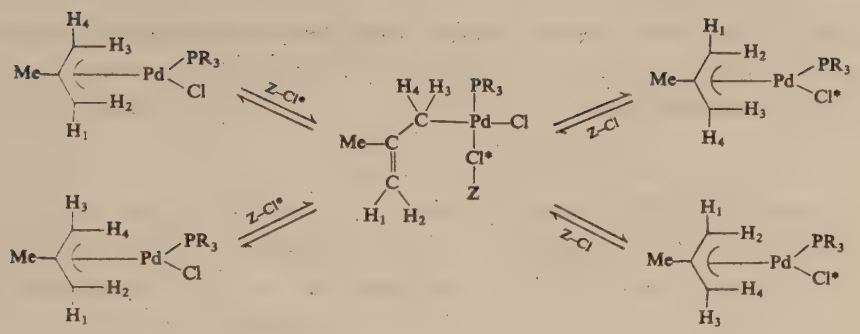


XXII XXIII

Schema 6 Gleichgewicht des Bis(allyl)-Komplexes nach Vrieze (13)

Ein endständiges Chloratom in den Verbindungen XXII oder XXIII kann die freie Koordinationsstelle am Palladium im Komplex XVIII (Schema 4, S. 21) besetzen, gefolgt von den in Schema 4 angegebenen Gleichgewichten.

Für das gleiche System schlagen Powell und Shaw auf Grund osmometrischer Studien einen anderen Mechanismus von Gleichgewichtseinstellungen vor:

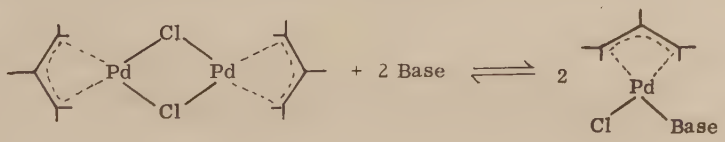


Schema 7 Gleichgewichte im System Allylkomplex/Phosphin bei Phosphinunterschuß nach Powell und Shaw (62) (entnommen aus Maitlis (49)); Z-Cl* kann entweder die Spezies XXII oder XXIII sein

Die von den verschiedenen Arbeitsgruppen gelieferten, widersprüchlichen Deutungsvorschläge für die Gleichgewichtseinstellungen im System Allylkomplex/Phosphin erlauben - bevor nicht weitere experimentelle Daten vorliegen - keine Entscheidung für das eine oder andere Modell. Sie verdeutlichen aber die Kompliziertheit der chemischen Vorgänge in Basenkomplexsystemen.

1.2 Struktur der einkernigen Komplexe

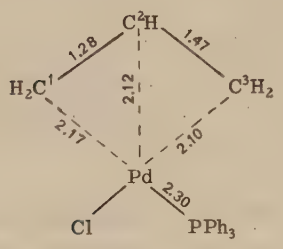
Bei Zugabe einer Lewis-Base zu einem dimeren (zweikernigen) π-Allyl-Komplex werden in diesem die Chlorbrücken symmetrisch gespalten, wobei gemäß folgendem Schema zwei Moleküle eines monomeren (einkernigen) Komplexes des Typs (all)PdXY entstehen:



Infolge der verschiedenen Liganden am Palladiumatom sind diese monomeren Basenkomplexe unsymmetrisch. Ihre Isolierung (vor allem der Phosphinkomplexe) gelang aus den Lösungen, so daß sie charakterisiert und ihre Struktur durch Röntgenanalysen

festgestellt werden konnte.

Die erste Strukturbestimmung eines π-Allyl(triphenylphosphin)palladiumchlorid-Komplexes stammt von Mason und Russel (70); von einer Analyse, die bei -150°C durchgeführt wurde, berichtet Smith (71).



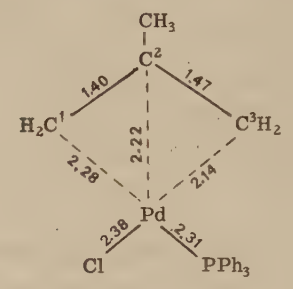
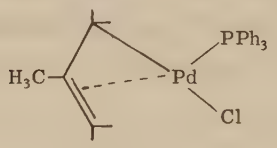
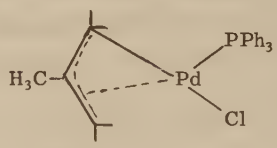


Abb. 8 Struktur von π-Allyl(PPh$_3$)PdCl (70) und 2-Methylallyl(PPh$_3$)PdCl (71); (Bindungslängen in Å)

In beiden Strukturformeln ist das zum Phosphin trans-ständige Kohlenstoffatom C(1) weiter entfernt vom Palladiumatom als das cis-Kohlenstoffatom C(3). Die Abstände C(1) - C(2) sind kürzer als die von C(2) - C(3).
Smith und ebenso Shaw stellten deshalb die Bindung C(1) - C(2) zunächst als lokalisierte Doppelbindung dar, die Bindung C(2) - C(3) als Einfachbindung. Cotton et al. (67) hielten eine solche σ,π-Struktur XXIV (Abb. 9) für unwahrscheinlich. Powell und Shaw (62) schlugen deshalb die modifizierte Struktur XXV (Abb. 9) vor.



XXIV



XXV

Abb. 9 2-Methylallyl(triphenylphosphin)palladiumchlorid

Die eigentliche Ursache der beobachteten Unsymmetrie im Allyl-Liganden ist der größere trans-Effekt des Phosphin-Liganden im Vergleich mit dem des Chloratoms, wodurch der Abstand Pd - C(1) vergrößert wird. Eine Folge davon ist ein vermehrter Doppelbindungscharakter zwischen C(1) und C(2).

Ein im wesentlichen gleiches Verhalten wie die Phosphin-Komplexe zeigen die Allyl-Basen-Komplexe mit Arsinen und Stibinen als Basen (12-14, 62).

1.3 Der trans-Effekt

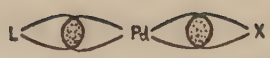
Der erstmals 1926 von Chernyaev (72, 73) an planaren Pt(II)-Komplexen festgestellte und ab 1962 von Basolo und Pearson (74, 75) sowie Langford und Gray (76) als kinetisches Phänomen definierte trans-Effekt besagt, daß ein Ligand die Fähigkeit besitzen kann, die Substitutionsgeschwindigkeit eines zweiten Liganden, der transständig zum ersten an das Zentralatom gebunden ist, zu erhöhen.

In der Chemie der Pt(II)-Komplexe sind zahlreiche Beispiele für die Rolle des trans-Effekts bekannt. Neben qualitativen Kenntnissen über den trans-dirigierenden Einfluß zahlreicher Liganden gibt es mittlerweile auch eine beachtliche Anzahl quantitativer Angaben.
In der folgenden Reihe nimmt der trans-Effekt ab (49, 75):

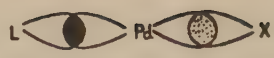
$CO, CN^-, C_2H_4 > R_3P, H^- > CH_3^-, SC(NH_2)_2 > Ph^-, NO_2^-, J^-, SCN^- > Br^-, Cl^- > py, NH_3, OH^-, H_2O$

Verschiedene Theorien sind beim Versuch, das Phänomen des trans-Effekts zu beschreiben, entwickelt worden (73, 74, 77-82), die sich mit Hilfe der Molekül-Orbital-Theorie zusammenfassen lassen.
Da der trans-Effekt als ein kinetischer Effekt definiert und deshalb mit Unterschieden in der Aktivierungsenergie verknüpft ist, muß sowohl der Grundzustand als auch der Übergangszustand in den Theorien des trans-Effekts berücksichtigt werden.

Zwei Grenzfälle für die theoretische Betrachtung des trans-Effekts werden diskutiert: die Wirkung des trans-dirigierenden Liganden L auf die σ - oder die π-Elektronenverteilung des Moleküls.
<u>σ-trans-Effekt:</u> Betrachtet man die Geometrie der Atomorbitale, dann ist festzustellen, daß von den vier für σ-Bindungen in einem quadratischen Komplex benutzten Metallvalenzorbitalen ($d_{x^2-y^2}$, s, p_x und p_y) nur die p-Orbitale trans-richtende Wirkung besitzen.



Die σ-Bindungsfestigkeit von L und X ist etwa gleich groß



Die σ-Bindungsfestigkeit von L ist viel größer als die von X

Der Ligand L und der austretende trans-Ligand X müssen also an demselben σ_x-Orbital des Metallatoms teilhaben. Demnach wird ein stark σ-bindender Ligand L den größeren Anteil des bindenden σ_x- MO übernehmen und für den Liganden X nur einen kleineren Anteil übriglassen, d.h. die M-X-Bindung wird geschwächt, was zu einer größeren Substitutionsgeschwindigkeit von X führt. Darüber hinaus kann mit der MO-Theorie erklärt werden, daß der trigonal-pyramidale Übergangszustand besser stabilisiert werden kann, weil in der trigonalen Ebene mehr Orbitale für eine σ-Bindung zur Verfügung stehen als in dem quadratischen Komplex (76).

π-trans-Effekt: In einem quadratischen Komplex besitzen nur die drei Molekülorbitale π^*_{xz}, π^*_{yz} und π^*_{xy} des Zentralatoms passende Symmetrie für π-Bindungen. Im trigonal-bipyramidalen Übergangszustand, wenn also ein weiterer Ligand Y in das Molekül eingetreten ist, haben vier Molekülorbitale die geeignete Symmetrie für π-Wechselwirkungen: π^*_{xz}, π^*_{yz}, π^*_{xy} und $\pi^*_{x^2-y^2}$. Also wird der Übergangszustand bedeutend stabilisiert, wenn der Ligand L mit den π -Orbitalen eine Bindung eingehen kann. Elektronische Ladung wird zu den Liganden hin verschoben und die Energie des Systems erniedrigt. Ein guter π-Acceptor-Ligand L bewirkt somit eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie für eine Substitution von X durch Y in trans-Stellung.

Qualitative Ergebnisse für σ- und π-trans-Effekte verschiedener Liganden sind in Tabelle 4 wiedergegeben (76).

Vergleicht man Tab. 4 mit der Liganden-Reihenfolge auf S. 25, so läßt sich erkennen, daß Liganden, die gute trans-Aktivatoren sind, in eine von drei Kategorien fallen; 1. starke σ-Bindung wie H^-, PR_3 und CH_3^-; 2. starke π-Bindung wie C_2H_4 und CO; 3. mäßige σ- und π-Bindung wie J^- und $SC(NH_2)_2$. Liganden wie Pyridin und NH_3, die nur schwache σ- und π-Bindungen eingehen, besitzen nur einen geringen trans-Effekt.

Tab. 4

Ligand	σ-Effekt	π-Effekt
C_2H_4	schwach	sehr stark
CO	mittelstark	sehr stark
CN^-	mittelstark	stark
PR_3	stark	mittelstark
H^-	sehr stark	sehr schwach
$SC(NH_2)_2$	mittelstark	mittelstark
J^-	mittelstark	mittelstark
CH_3^-	stark	sehr schwach
Br^-	mittelstark	schwach
Cl^-	mittelstark	sehr schwach
Py	schwach	schwach
NH_3	schwach	sehr schwach

Aus den vorstehenden Theorien wird deutlich, daß zwischen einem trans-Effekt des Grundzustandes und einem solchen des Übergangszustandes unterschieden werden kann, wobei hauptsächlich der des Übergangszustandes für die kinetischen (oder dynamischen) Effekte verantwortlich ist. Eine strenge Unterscheidung zwischen σ- und π-Bindung kann dabei aber meist nicht getroffen werden.

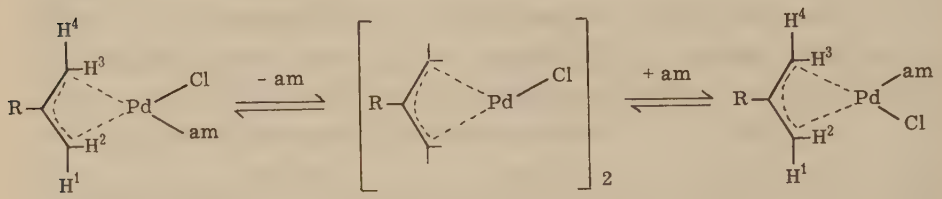
Die Betrachtung des trans-Effektes im Grundzustand führte zu dem Begriff "trans-influence". Dieser "statische" trans-Effekt unterscheidet sich vom kinetischen trans-Effekt. Er bezieht sich auf die Tatsache, daß Bindungslängen, Schwingungsfrequenzen und NMR-Resonanzen von dem Liganden abhängen, der zu dem untersuchten Liganden in trans-Stellung steht (82-84). Oft widersprechen die Ergebnisse denen des kinetischen Effekts. Die Erklärung ist wohl auf den Unterschied zwischen kinetischen und thermodynamischen Stabilitäten zurückzuführen.

Allgemein muß festgestellt werden, daß das Phänomen des trans-Effekts bedeutend komplexer und komplizierter ist, als es die vereinfachenden Theorien erscheinen lassen.

2. Komplexe mit Stickstoffbasen

2.1 Allgemeines

Systeme des Typs allPdCl(amin) (amin = primäre und sekundäre Amine) wurden von Musco et al. (85, 86) und Faller et al. (87, 88) hergestellt und untersucht. Aus der Äquivalenz von H^1 und H^4 sowie H^2 und H^3 bei Normaltemperatur und dem Auftreten der Signale des Dimer-Komplexes bei tiefen Temperaturen formulierten die Autoren folgenden Austauschmechanismus:



Schema 8 Austauschmechanismus in Systemen allPdCl(amin)

DeCandia et al. (85) und Corrandini et al. (89) isolierten bei tiefen Temperaturen Enantiomere des asymmetrischen (syn-1-Acetyl-2-methylallyl)-PdCl mit (S)-α-Phenyläthylamin als Base. Zwischen -30°C und -5°C trat in Aceton eine rasche Epimerisierung in einer Reaktion 1. Ordnung auf.

Die Autoren vertreten die Meinung, daß nicht die Basen-Austauschreaktion die Ursache für die Epimerisierung ist; neben der cis/trans-Isomerisierung (Basen-Austausch) muß eine Epimerisierungsreaktion auftreten. Faller et al. (90) schlagen vor, daß die Epimerisierung über eine σ-gebundene Zwischenstufe abläuft:

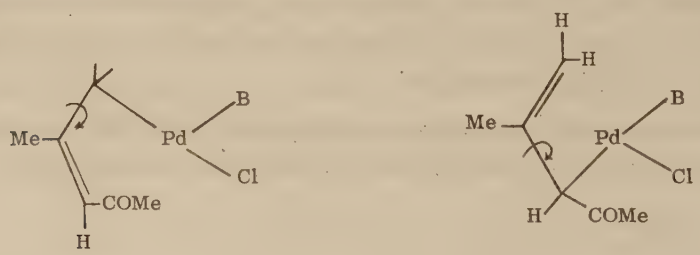


Abb. 10 Epimerisierung bei (syn-1-Acetyl-2-methylallyl)((S)-α-Phenyl-äthylamin) palladiumchlorid zwischen -30°C und -5°C in Aceton (85, 89, 90)

Musco et al. (86) sind der Ansicht, daß ein "flip" der Allylgruppe, d.h. ein Umklappen des Allylliganden um die Achse C(1)-C(3) die Ursache für die Epimerisierung sein könnte. Sie nehmen drei temperaturabhängige Mechanismen an:

1. -50^0C bis $+35^0C$ hauptsächlich Aminaustausch
2. $+40^0C$ bis $+70^0C$ "flip" der Allylgruppe
3. $> 70^0C$ π,σ-Gleichgewicht

Es gab jedoch nur beim π-Allyl-PdCl-Benzylamin-Komplex Anzeichen für ein π,σ-Gleichgewicht, da sich alle anderen Komplexe bereits vor Erreichen der erforderlichen höheren Temperaturen zersetzten.
Allgemein kann festgestellt werden, daß in Systemen "Allylkomplex-Base" eine Vielfalt im reaktiven Verhalten auftreten kann, wie Basenaustausch, Rotation um die Pd-Allyl-Achse, "flip" der Allylgruppe und Bindungsumwandlungen. Beeinflußt wird das reaktive Verhalten von der Basizität der Base (Bindungsstärke Pd-Base), trans-Effekt, sterischen Effekten, Substituenteneinfluß im Allylsystem, Lösungsmittel, Temperatur und dem Molverhältnis Base/Allylkomplex.

2.2 Allylkomplexe mit heteroaromatischen Aminen

2.2.1 Darstellung

Die einkernigen Basenkomplexe mit heteroaromatischen Aminen als Base können aus den dimeren π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexen gewonnen werden. Faller und Mattina (91) und Corradini et al. (89) rührten eine Lösung des dimeren Komplexes in Äthylacetat mit einem vierfachen Überschuß an Base unter Stickstoff 30 min. bei Raumtemperatur. Die luftstabilen, farblosen Komplexe, die sich aus der Lösung gewinnen ließen, wurden aus einer Mischung Methylenchlorid/Cyclohexan umkristallisiert.

Bei der Darstellung unserer Basenkomplexe gingen wir von einer Lösung der analysenreinen zweikernigen Allylkomplexe in Methylenchlorid aus. Nach Zugabe der Base im Verhältnis Pd : Base = 1 : 1 bis 1 : 1,25 und kurzem Rühren ließ man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abziehen. Die dabei in zäher, öliger Form anfallenden Basenkomplexe konnten mit trockenem Diäthyläther zur Kristallisation gebracht werden. Zum Umkristallisieren wurde in der Regel Diäthyläther verwendet. Als weitere Lösungsmittel zur Darstellung können Chloroform und Benzol benutzt werden. Ein Ar-

Tab. 5 Schmelzpunkt, Ausbeute und Farbe der dargestellten Basen-Komplexe (die Schmelzpunkte sind in den meisten Fällen Zersetzungspunkte)

Allyl-System / Base	2-Methyl-allyl-	1,2-Dimethyl-allyl-	1,1,2-Trimethyl-allyl-	1,2,3-Trimethyl-allyl-
Pyridin	122-124°C; 94,0 % gelblich-weiß	71- 73°C; 93,0 % graustichig-weiß	76- 78°C; 96,4 % graustichig-weiß	118-121°C; 95,7 % gelblich-weiß
Chinolin	144-148°C; 96,2 % hellgelb	105-107°C; 98,0 % hellgelb	105-108°C; 94,2 % sandfarben	106-110°C; 97,6 % hellgelb
Isochinolin	- - -	96- 99°C; 89,0 % hellgelb	- - -	- - -
Acridin	193-194°C; 97,5 % gelb	147-150°C; 93,0 % gelb	172-174°C; 96,3 % gelb	142-145°C; 92,2 % gelb
2-Picolin	107-109°C; 92,8 % hellsandfarben	106-107°C; 93,2 % hellsandfarben	95- 98°C; 96,2 % hellgelb	82- 83°C; 91,0 % hellgelb
3-Picolin	108-109°C; 96,0 % hellgelb	78- 80°C; 90,2 % graustichig-weiß	97- 98°C; 97,1 % hellgelb	111-113°C; 93,8 % hellgelb
4-Picolin	137-138°C; 97,5 % graustichig-weiß	90- 92°C; 94,0 % graustichig-weiß	114-116°C; 98,3 % hellgelb	113-114°C; 94,6 % hellgelb
2,4-Lutidin	103-107°C; 96,0 % hellsandfarben	63- 66°C; 95,7 % hellgelb	66- 69°C; 94,5 % graustichig-weiß	98- 99°C; 92,3 % hellgelb
2,5-Lutidin	102-103°C; 94,7 % hellsandfarben	nicht kristallisiert (gelb)	113-115°C; 93,8 % hellgelb	119-120°C; 98,0 % weiß
2,6-Lutidin	140-141°C; 90,7 % hellgelb	121-123°C; 91,5 % hellgrau	128-129°C; 94,0 % hellgelb	126-129°C; 94,3 % weiß
3,4-Lutidin	116-118°C; 96,3 % sandfarben	115-118°C; 93,0 % hellgelb	93- 94°C; 90,6 % zitronengelb	127-130°C; 96,9 % graustichig-weiß
3,5-Lutidin	108-110°C; 90,1 % hellgelb	102-105°C; 94,8 % graustichig-weiß	107-108°C; 92,9 % zitronengelb	111-114°C; 97,2 % hellgelb
2,4,6-Collidin	109-110°C; 96,9 % hellgelb	138-140°C; 92,7 % hellgelb	130-132°C; 96,0 % graustichig-weiß	128-129°C; 95,5 % hellgelb

beiten unter Stickstoff war in keinem einzigen Fall erforderlich. Die von uns dargestellten Basenkomplexe waren gelb, blaßgelb oder graustichig weiß.
Eine Übersicht über die so hergestellten Basenkomplexe gibt Tabelle 5.
Aus dem Bis(1,1,2,3-Tetramethylallyl-PdCl) wurde nur der Chinolinkomplex hergestellt. Da nämlich bereits das Ausgangsmaterial mit mindestens zwei weiteren Isomeren verunreinigt und nur als Öl erhältlich war, war auch das Umsetzungsprodukt mit der Base, das wiederum nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, nicht einheitlich. Weitere Umsetzungen des 1,1,2,3-Tetramethylallyl-Komplexes wurden deshalb nicht vorgenommen.

Die Basenkomplexe mit heteroaromatischen Aminen sind relativ stabil; erst im Verlauf von Monaten zersetzen sich die Substanzen, vornehmlich die mit den Basen Pyridin, Picolin und 3,5-Lutidin, unter Palladiumabscheidung. Ein Grauwerden zeigt die beginnende Zersetzung an. Alle Komplexe, mit Ausnahme der Acridinkomplexe, riechen selbst in absolut trockenem Zustand schwach nach Base. Die Acridinkomplexe reizen, wie auch Acridin selbst, die Schleimhäute. Als Lösungsmittel für die Basenkomplexe sind polare Flüssigkeiten wie Methylenchlorid, Chloroform und auch Benzol gut geeignet. Die geringere Löslichkeit in Diäthyläther kann für das Auskristallisieren bzw. Umkristallisieren genützt werden.

2.2.2 Struktur

Strukturuntersuchungen an einkernigen π-Allyl-PdCl-Phosphin-Komplexen (70, 71) haben gezeigt (S. 24), daß das Allylsystem in Allyl-Basen-Komplexen nicht mehr symmetrisch ist wie in den zweikernigen Allylkomplexen.
Ursache für die Asymmetrie ist der statische trans-Effekt, den die Liganden am Palladiumatom auf die Allylgruppe ausüben. Ein direktes Maß für den trans-Effekt eines Liganden L ist die Bindungslänge Pd-C, die dem Liganden L gegenüber liegt. Ein Vergleich dieser Bindungslängen in Komplexen mit verschiedenen Basen ermöglicht eine qualitative Aussage über die Größe des statischen trans-Effekts, den ein Basenligand auf die Allylgruppe ausübt.
Bis jetzt sind Strukturdaten zum trans-Effekt hauptsächlich für Bindungslängen Pt-Cl in Abhängigkeit von verschiedenen trans-Liganden zusammengestellt worden (82). Da aber nur neuere Röntgenstrukturanalysen die erforderliche Genauigkeit für Vergleiche gewährleisten, lassen die bisherigen Daten nur eine grobe Einteilung der Liganden in drei Gruppen zu: schwache σ-Donoren, z.B. über O-, N- und S-gebundene Liganden

(Thiocyanate (92), Amine (93), Thiole (94)) sowie schwache σ-Donoren mit π-Acceptoreigenschaft wie Olefine (95, 96), Kohlenmonoxid (97) oder Isocyanide (98). Zur zweiten Gruppe gehören Liganden, die starke σ-Donoren und schwache π-Acceptoren sind, wie Carbene (99) und tertiäre Phosphine (98, 100). Liganden, die sehr starke σ-Donoren sind und praktisch keine π-Acceptoreigenschaft besitzen, bilden die dritte Gruppe. Hierzu gehören Alkyl- (101, 102), Hydrid- (103) und Silyl-Liganden (104).

Bei Palladiumkomplexen liegen im Hinblick auf den statischen trans-Effekt nur wenig Informationen vor. Die Röntgenstrukturanalyse wurde im allgemeinen dazu benutzt, um die Strukturen der Komplexe aufzuklären, und nicht, um systematisch den trans-Effekt zu untersuchen.
Von der von uns durchgeführten Röntgenstrukturanalyse des 1,2-Dimethylallyl(N-3-picolin)palladiumchlorid XXVI erwarteten wir uns folgende Ergebnisse:

i) Größe des statischen trans-Effekts von 3-Picolin auf die Allylgruppe (Bindungslängen Pd-C) im Vergleich zu Phosphin-Komplexen
ii) räumliche Anordnung der Base in der Koordinationsebene des Palladiumatoms (coplanar oder orthogonal zur Koordinationsebene; cis oder trans zum endständigen Methylsubstituenten des Allylsystems).
iii) Position der Methylgruppe am endständigen C-Atom der Allylgruppe (syn oder anti zur zentralen Methylgruppe)
iv) Anhaltspunkte für die Positionen der Allylprotonen zur Interpretation der NMR-Spektren.

Angaben und Ergebnisse zur Röntgenstrukturanalyse: +)

1,2-Dimethylallyl(3-picolin)palladiumchlorid kristallisiert in gelben monoklinen Prismen. Vermessen wurde ein Einkristall von 1,0 x 0,2 x 0,3 mm.
Die Dimensionen der Elementarzelle wurden aus Weissenberg-Aufnahmen abgeleitet. Verfeinerte Zellparameter konnten durch rechnerische Ausgleichung aus den Peakpositionen von 18 Reflexen gewonnen werden, die auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer vermessen wurden. Sie sind in Tabelle 6 zusammen mit den kristallographischen Daten aufgeführt.

+) Messungen im Institut für Anorganische Chemie der Universität München. Dozent Dr. G. Nagorsen

Tab. 6 Kristallographische Daten von 1,2-Dimethylallyl(3-picolin)palladiumchlorid

Monoklin	a = 9,444 ± 0,005 Å		
	b = 10,240 ± 0,005 Å	β = 132,2 ± 0,1°	
	c = 16,99 ± 0,01 Å		
V_{EZ} = 1216,93 Å³		Z = 4	
$d_{rönt}$ = 1,66 g/cm³		d_{exp} = 1,65 g/cm³	
Raumgruppe $P2_1/c$			

Die Raumgruppe ergab sich aus den gesetzmäßigen Interferenzbedingungen - Reflexe h0l nur für l = 2n, Reflexe 0k0 nur für k = 2n - eindeutig zu $P2_1/c$.

Zur Strukturaufklärung wurden 4036 Reflexe (Θ_{max} = 32°) mit Mo_K-Strahlung auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Siemens vermessen (Messung nach der 5-Punkt-Methode, $\Theta/2\Theta$-Scan-Technik (169). 3023 symmetrieunabhängige Reflexe verblieben nach der Ausscheidung von Reflexen mit einem Intensitätsverhältnis Peak : Untergrund < 0,8. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden (μ = 15,60).
Die Positionsparameter der Palladium- und Chloratome wurden aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese abgeleitet. Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen lieferten die Koordinaten der leichteren Atome. Die Struktur wurde mit dem Programmsystem von G.B. Sheldrick (147) durch least-squares-Zyklen verfeinert. Nach Verfeinerung eines individuellen isotropen Temperaturfaktors für jedes Atom konvergierte das Strukturmodell bei einem Richtigkeitsquotienten (residual index) R_G = 0,0869 bzw. R_W = 0.0771. Nach Umwandeln der isotropen in anisotrope Temperaturfaktoren sank der R-Wert auf R_G = 0.0778 bzw. R_W = 0,0678.

R_G- und R_W-Wert sind wie folgt definiert:

$$R_W = \Sigma \sqrt{w} \cdot |F_o - F_c| / \Sigma \sqrt{w} \cdot F_o$$

$$R_G = \sqrt{\Sigma w \cdot |F_o - F_c|^2 / \Sigma w \cdot F_o^2}$$

$w = 1/\sigma^2$; σ = Standardabweichung von F_o; F_o = beobachteter Strukturfaktor; F_c = berechneter Strukturfaktor.
Die Ergebnisse der Untersuchung sind auf den Seiten 34-37 bildlich dargestellt.

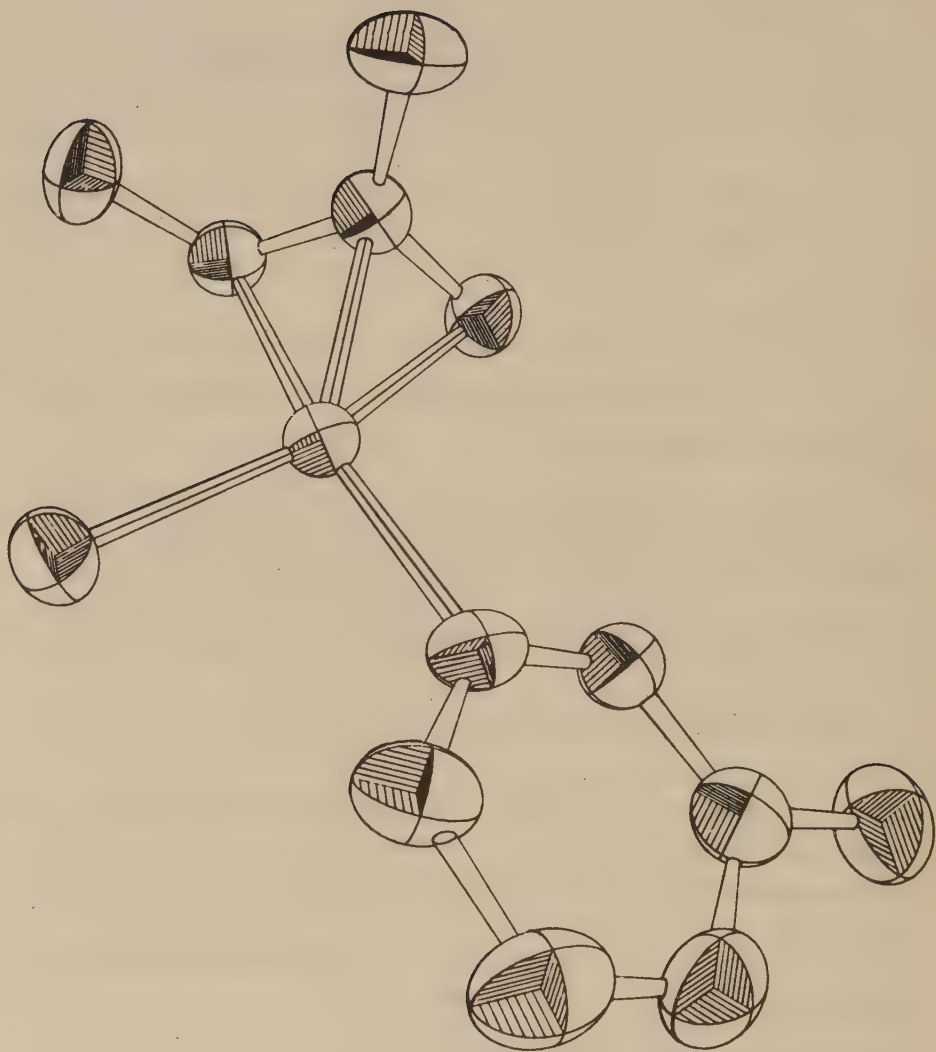


Abb. 11 ORTEP-Zeichnung des Moleküls $C_{11}H_{16}Pd{\cdot}ClN$ (XXVI)

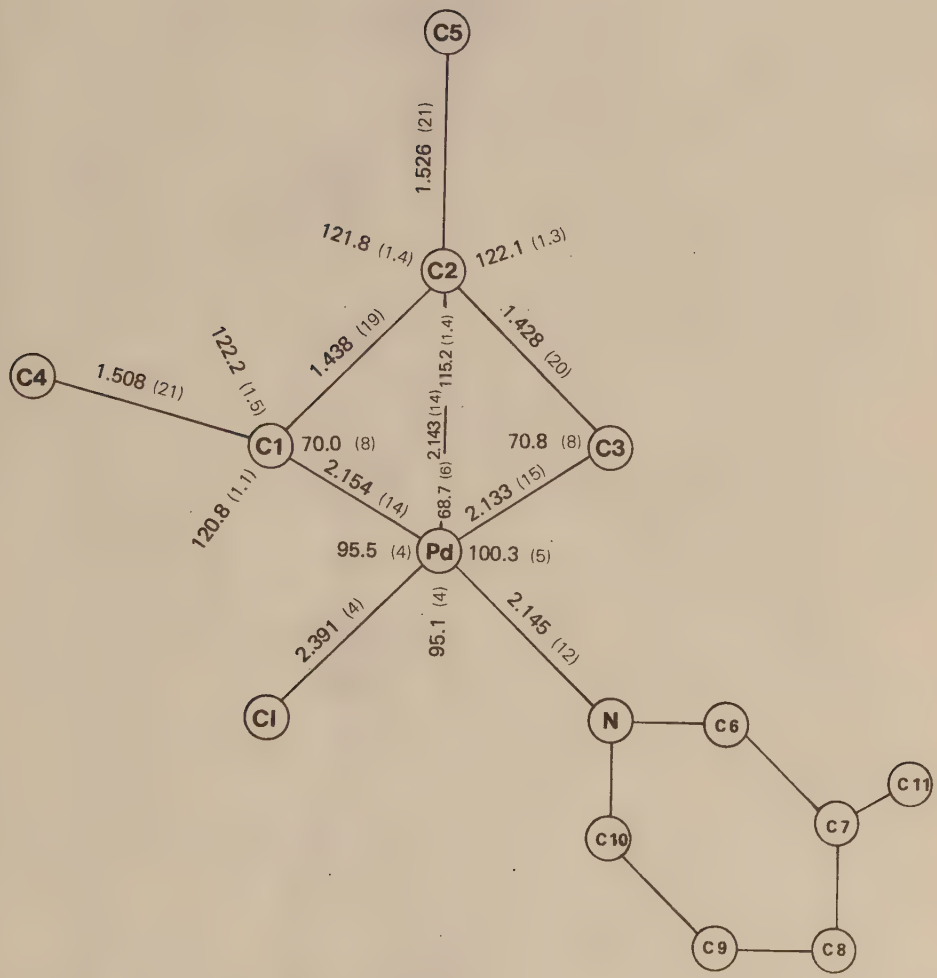


Abb. 12 Interatomare Abstände und Winkel

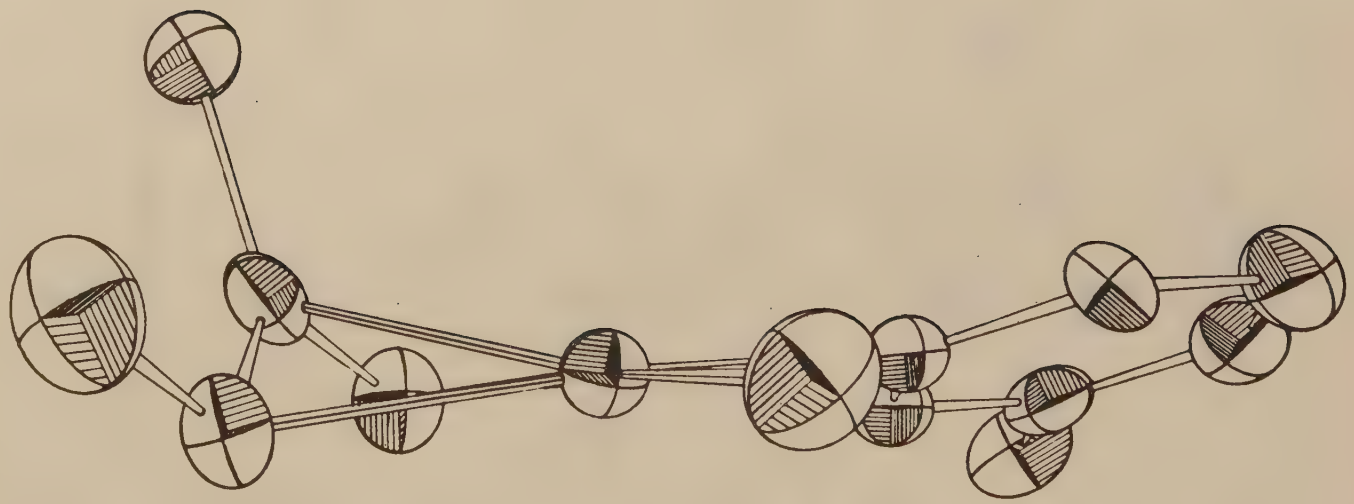


Abb. 13 ORTEP-Zeichnung aus einer Perspektive parallel zur Pd-Koordinationsebene

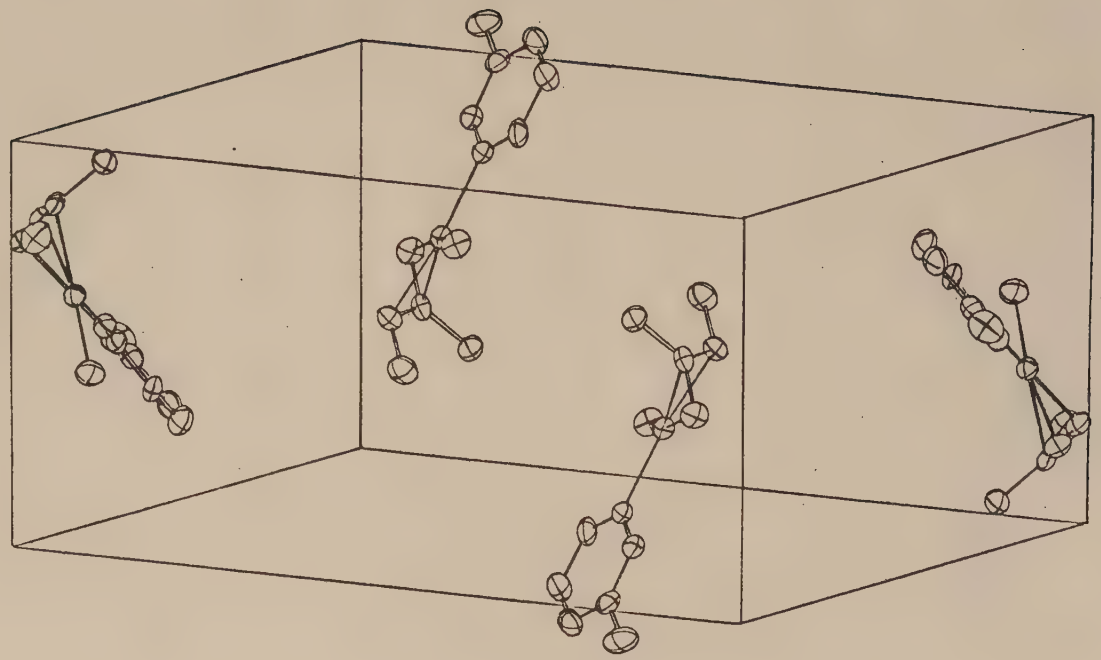


Abb. 14 Elementarzelle

Folgende Tatsachen verdienen festgehalten zu werden:

1. Im 1,2-Dimethylallyl(3-picolin)palladiumchlorid unterscheiden sich die Abstände C(1)-Pd und C(3)-Pd nur geringfügig. Verglichen mit den Strukturdaten der Phosphinkomplexe bedeutet das, daß die Base 3-Picolin keinen trans-Effekt ausübt, oder daß die trans-Effekte von Chlor und 3-Picolin annähernd gleich sind.
2. Die Abstände C(1)-C(2) und C(2)-C(3) sind praktisch gleich groß, d.h. die beiden C-C-Bindungen in der Allylgruppe besitzen gleichen Bindungscharakter.
3. Die Bindungslängen Pd-C(1), Pd-C(3) und Pd-N sind nahezu gleich groß. Da die kovalenten Radien von Kohlenstoff und Stickstoff sehr ähnlich sind, deuten gleiche Bindungslängen auf gleiche Bindungsverhältnisse zwischen Pd-C und Pd-N hin (σ- und π-Bindung).
4. Die Base 3-Picolin befindet sich im Komplexsystem in trans-Position zur endständigen Methylgruppe des Allylliganden, d.h. im festen Zustand liegt das trans-Isomere vor.
5. Die Ringebene der Base ist nur um $17{,}2^0$ gegen die C(1)-C(3)-Pd-Cl-N-Ebene verdreht; beide Ebenen sind also annähernd coplanar.
6. Das Palladiumatom liegt um etwa 0,1 Å über der Ebene C(1)-C(3)-Cl-N, so daß Palladium mit seinen Liganden eine sehr niedrige Pyramide bildet.
7. Der Diederwinkel zwischen Allylebene (C(1)-C(2)-C(3)) und der Palladium-Koordinationsebene beträgt 111.4^0.
8. Die endständige Allylmethylgruppe befindet sich in syn-Stellung zu der am Zentralatom C(2).
9. Die Bindungen der am Allyl mittelständigen CH_3-Gruppe (C(2)-C(5)) und der endständigen (C(1)-C(4)) sind $8{,}5^0$ bzw. $8{,}1^0$ aus der Allylebene in Richtung Palladiumatom geneigt.

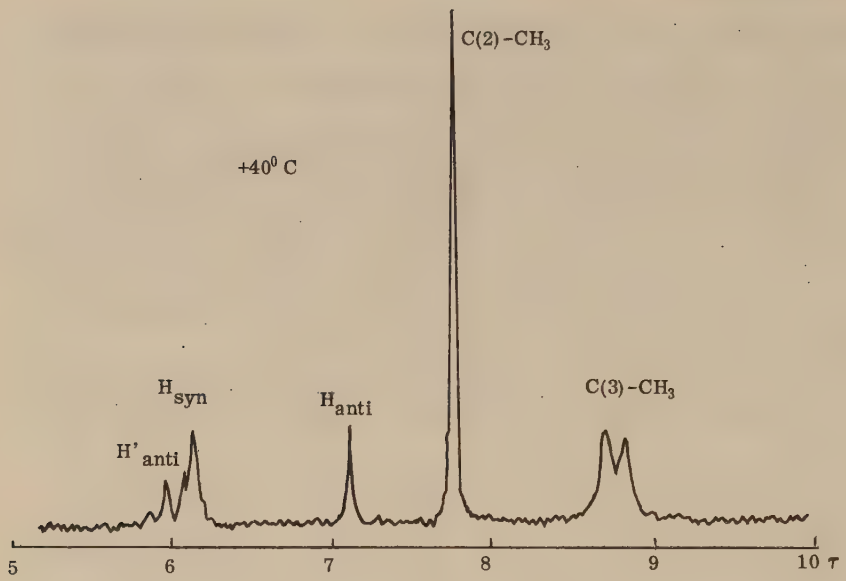
Die Positionen der Allylprotonen können röntgenographisch nicht ermittelt werden, da eine starke Reflexstreuung des Paladiumatoms vorliegt und die Wasserstoffatome außerdem bei der Meßtemperatur erhebliche Schwingungen aufweisen. Ihre Koordinaten lassen sich deshalb nur aus geometrischen Betrachtungen an einem konstruierten Modell festlegen. Geht man davon aus, daß syn- und anti-Wasserstoffatome gleiche C-H-Bindungslängen besitzen (die genauen Bindungslängen sind nicht bekannt), dann läßt sich zeigen, daß syn- und anti-Protonen vom Palladiumatom verschieden weit entfernt sind, wobei sich das anti-Proton um 0,3-0,5 Å näher am Palladiumatom befindet.

2.2.3-NMR-Spektren

Die NMR-Spektren unserer Basenkomplexe zeigen bei Normaltemperatur denselben Spektraltyp wie die dimeren π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexe; alle Signale sind aber geringfügig nach tieferem Feld verschoben.
Führt man die Messungen bei tiefer Temperatur (-60°C) durch, dann ist im Spektrum eine Aufspaltung der syn- bzw. anti-Protonensignale zu beobachten. Ebenso werden Signale von endständigen Methylgruppen aufgespalten. Das Signal der Methylgruppe am C(2)-Atom bleibt unverändert, erfährt aber eine geringe chemische Verschiebung nach tieferem Feld. Als Beispiel sind in Abb. 15 das Normal- und das Tieftemperaturspektrum von 1,2-Dimethylallyl(chinolin)palladiumchlorid angegeben.
NMR-Messungen, die bei hohen Temperaturen (> 80°) an den Komplexen mit 2-Methylallyl-, 1,2-Dimethylallyl- und 1,1,2-Trimethylallyl-Liganden und den Basen Pyridin, 3-Picolin und Chinolin in o-Dichlorbenzol durchgeführt wurden, zeigten bei ca. 100°C eine geringe Verbreiterung der Allylprotonensignale, jedoch zersetzten sich diese Substanzen bei höheren Temperaturen sehr rasch. Lediglich 2-Methylallyl(chinolin)-palladiumchlorid besaß eine zur Untersuchung ausreichende Stabilität bis 165°C.
Die Signale der syn- und anti-Protonen beginnen bei 110°C sich zu verbreitern; sie koalieren bei 140°C und ergeben bei 165°C ein einziges Signal für alle 4 Allylprotonen. Anschließendes Abkühlen der Probe auf 40°C führt wieder zu getrennten Signalen für die syn- und anti-Protonen (Abb. 16).

Für das NMR-Verhalten der Basenkomplexe sind somit drei Temperaturbereiche zu unterscheiden:

1. Bei tiefen Temperaturen tritt eine Aufspaltung der syn- bzw. anti-Protonensignale und der Signale von endständigen Methylgruppen auf.
2. Erwärmt man die NMR-Probe schrittweise auf Normaltemperatur, so tritt zunächst nach einer Verbreiterung Koaleszenz ein, bis schließlich scharfe Signale für die syn- und die anti-Protonen erscheinen. Endständige Methylgruppen treten ebenfalls nach der Koaleszenz nur noch mit einem Signal auf.
3. Bei weiterem Erwärmen bis in den Hochtemperaturbereich verbreitern sich die Signale der syn- und anti-Protonen (meßbar - wie erwähnt - nur beim 2-Methylallyl(chinolin)-Komplex). Nach der Koaleszenz treten die Allylprotonen nur noch in einem einzigen Signal auf, was die völlige Äquivalenz aller Allylprotonen anzeigt. Die Resonanz der Methylgruppe am C(2)-Atom bleibt im gesamten Hochtemperaturbereich als scharfes Signal erhalten.



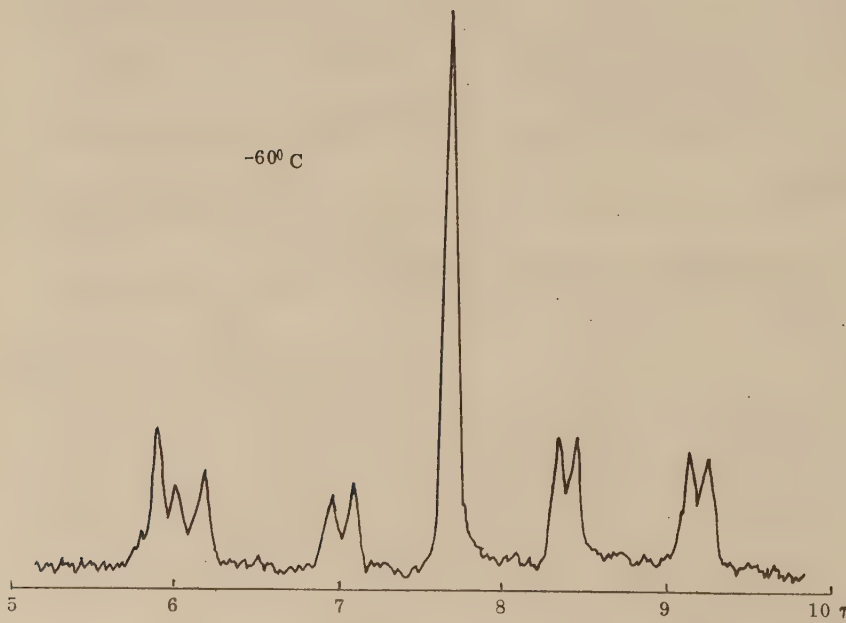


Abb. 15 Normal- und Tieftemperaturspektrum von 1,2-Dimethylallyl(chinolin)-palladiumchlorid in $CDCl_3$

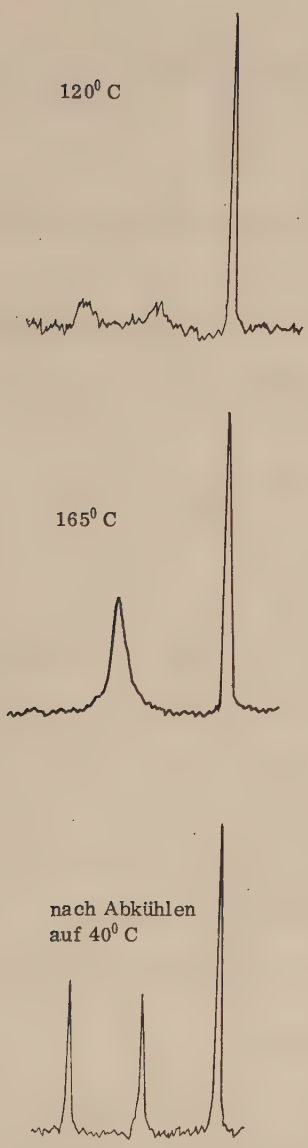


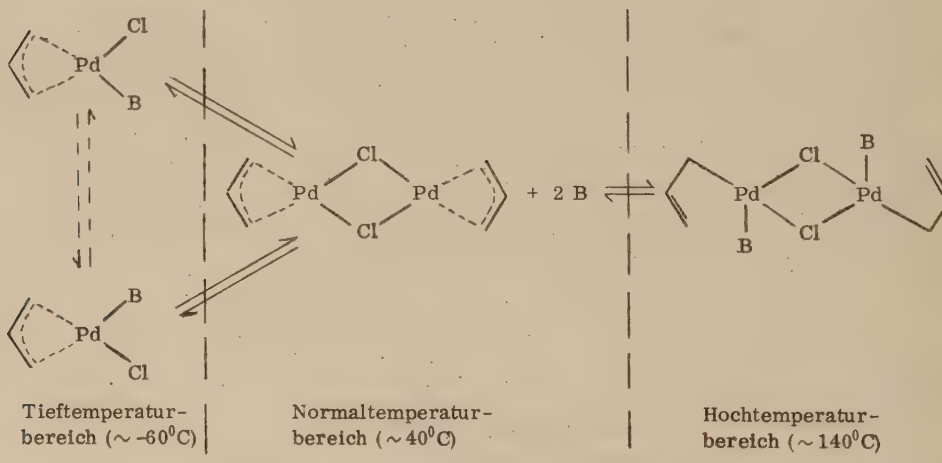
Abb. 16 Hochtemperatur-NMR-Spektren von 2-Methylallyl(chinolin)-palladiumchlorid in o-Dichlorbenzol

Oder - am einfachsten Beispiel - anders ausgedrückt:
Der symmetrische 2-Methylallyl-Ligand mit seinen 4 paarweise identischen Allylprotonen zeigt als Basenkomplex im 1. (Tieftemperatur) Bereich 4 Signale, im 2. nur 2 und im 3. Bereich nur 1 Signal.

2.3 Temperaturabhängige Gleichgewichte im System Allylkomplex/Base

Zur Vereinfachung unserer Darlegungen möchten wir die Gleichgewichtsreaktionen, welche die Ursache für das komplizierte NMR-Verhalten bilden, vorweg nehmen.

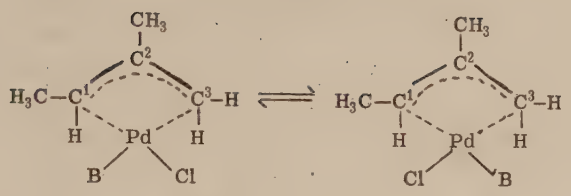
Den drei Temperaturbereichen - wobei natürlich die einzelnen Bereiche je nach den beteiligten Komponenten verschiedenen Umfang haben können - entsprechen die folgenden Übergänge:



Schema 9 Temperaturabhängige Gleichgewichte im System Allylkomplex/Base

2.3.1 cis/trans-Isomerie im Bereich 1

Alle von uns hergestellten Basenkomplexe zeigen bei tiefer Temperatur die beschriebene Aufspaltung der NMR-Signale des Allylliganden. Die Ursache sind cis/trans Isomere, die in einem bei tiefen Temperaturen erkennbaren Gleichgewicht stehen.



Base cis zur endständigen Allylmethylgruppe

trans

Die Zuordnung der Isomerensignale kann auf Grund des trans-Effekts vorgenommen werden. Von den gut untersuchten Phosphinkomplexen weiß man, daß dieser Ligand als starker σ-Donor und mittelstarker π-Acceptor einen starken Effekt auf den in trans-Stellung befindlichen Liganden ausübt, was zur Folge hat, daß die in trans-Position zur Base befindliche Bindung geschwächt wird. Wie auf S. 24 in Formel XXV ausgedrückt, führt dies zu einem vergrößerten sp^2-Charakter am C(1)-Atom und damit zu einer Verschiebung der Substituenten-Signale im NMR-Spektrum nach tieferem Feld. Der vermehrte sp^3-Charakter am C(3)-Atom verursacht eine Verschiebung der Signale nach höherem Feld.

Den Basenkomplex-Isomeren lassen sich die NMR-Signale somit wie folgt zuordnen (am Beispiel des 1,2-Dimethylallyl(chinolin)-Komplexes):

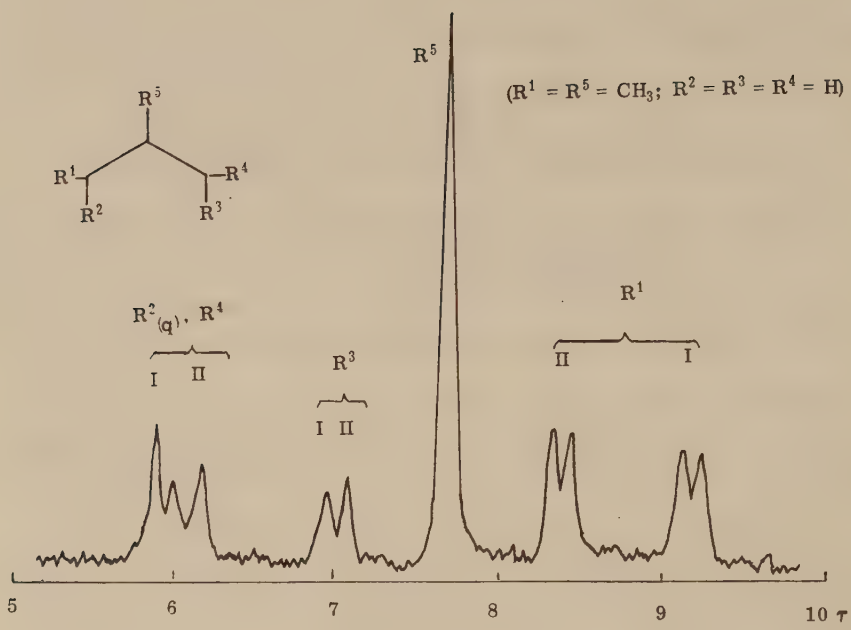
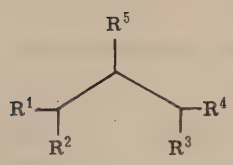


Abb. 17 NMR-Spektrum des 1,2-Dimethylallyl(chinolin)-Komplexes in $CDCl_3$ bei -60^0C (TMS als int. Standard).

Isomeres I: Base cis zur endständigen Methylgruppe

Isomeres II: Base trans zur endständigen Methylgruppe

Im vorstehenden Beispiel liegen die beiden Isomeren im Verhältnis 1 : 1 vor. Eine deutliche Bestätigung unserer Zuordnung liefert das Tieftemperaturspektrum des 1,1,2-Trimethylallyl(2,6-lutidin)-Komplexes, bei dem ein cis/trans-Isomerenverhältnis von 1 : 5 gefunden wird (durch die beiden Methylsubstituenten am gleichen endständigen Allylkohlenstoffatom wird die Bildung des cis-Isomeren sterisch stark behindert; s. S. 53). Die Isomerie äußert sich natürlich auch in den Signalen der Lutidin-Methylgruppen (Abb. 18).



($R^1 = R^2 = R^5 = CH_3$; $R^3 = R^4 = H$) I: cis

II: trans

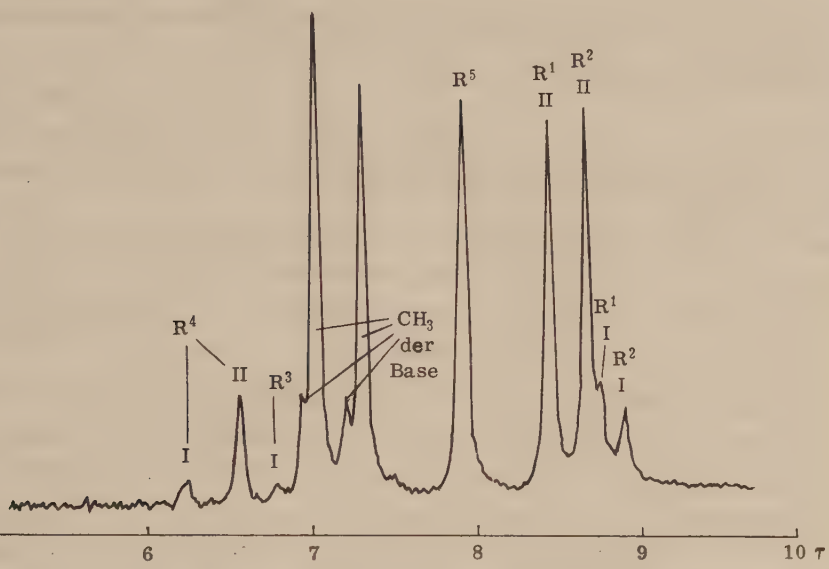


Abb. 18 NMR-Spektrum des 1,1,2-Trimethylallyl(2,6-lutidin)palladiumchlorid in $CDCl_3$ bei -60°C (TMS als int. Standard). Das Signal R^3 im Isomeren II ist bei 7 τ durch das CH_3-Signal der Base verdeckt

Im Spektrum des 1,1,2-Trimethylallyl(2,6-lutidin)-Komplexes ist deutlich zu erkennen, daß im cis-Isomeren I die Signale der Substituenten am C(1)-Atom des Allylsystems (R^1, R^2) nach höherem Feld und die Signale der Substituenten am C(3)-Atom (R^3, R^4) nach tieferem Feld verschoben werden. Im trans-Isomeren II erfolgen die Verschiebungen an C(1) und C(3) jeweils umgekehrt.

Die in den beiden vorstehenden Basenkomplexen auftretenden Unterschiede in den Isomeren-Verhältnissen (1 : 1 und 1 : 5) deuten darauf hin, daß sterische Wechselwirkungen zwischen Substituenten am Allylsystem und an der Base die Isomeren-Verteilung beträchtlich beeinflussen können.

Tab. 7 Isomerenverhältnisse (cis : trans) bei tiefen Temperaturen (die ganzen Zahlen sind Näherungswerte)

	2-Methyl-allyl-	1,2-Dimethyl-allyl-	1,1,2-Trimethyl-allyl-	1,2,3-Trimethyl-allyl-
Pyridin (β)	1 : 1	1 : 3	1 : 3	1 : 1
Chinolin (α)	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Isochinolin (β)	-	1 : 3	-	-
Chinaldin (α)	–	1 : 1	1 : 1,5	–
Acridin (α)	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
2-Picolin (α)	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
3-Picolin (β)	1 : 1	1 : 3	1 : 3	1 : 1
4-Picolin (β)	1 : 1	1 : 3	1 : 3	1 : 1
2,4-Lutidin (α)	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
2,5-Lutidin (α)	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
2,6-Lutidin (α)	1 : 1	1 : 1	1 : 5	1 : 1
3,4-Lutidin (β)	1 : 1	1 : 3	1 : 3	1 : 1
3,5-Lutidin (β)	1 : 1	1 : 3	1 : 3	1 : 1
2,4,6-Collidin (α)	1 : 1	1 : 1	1 : 5	1 : 1

Aus Tabelle 7 geht hervor, daß in Basenkomplexen mit symmetrischen Allylsystemen (2-Methylallyl- und 1,2,3-Trimethylallyl-) die NMR-Signale im Verhältnis 1 : 1 aufspalten, weil die Möglichkeit, Isomere zu bilden, wegen der Symmetrie des Allylliganden nicht gegeben ist.
Bei Basenkomplexen mit unsymmetrischen Allylsystemen (1,2-Dimethylallyl- und 1,1,2-Trimethylallyl-) sind drei Gruppen mit verschiedenen Intensitäten der aufgespaltenen NMR-Signale zu unterscheiden.
Ein Intensitätsverhältnis von 1 : 3 tritt bei Spezies auf, deren Base in ortho-Stellung unsubstituiert ist: Pyridin, 3- und 4-Picolin, Isochinolin, 3,4- und 3,5-Lutidin.

Ist die Base in ortho-Stellung substituiert (z.B. 2-Picolin, Chinolin, Acridin, 2,5-Lutidin), so zeigen die NMR-Spektren aufgespaltene Signale im Verhältnis 1 : 1.
Der hochsubstituierte 1,1,2-Trimethylallyl-Ligand spaltet mit o,o'-dimethylsubstituierten Basen (2,6-Lutidin und 2,4,6-Collidin) im Verhältnis 1 : 5 auf.

Im Folgenden werden zur Vereinfachung Basen, die in ortho-Stellung einen Substituenten tragen als <u>α-Basen</u>, diejenigen, die in ortho-Stellung keinen Substituenten besitzen, als <u>β-Basen</u> bezeichnet. Zu den α-Basen gehören: 2-Picolin, 2,4-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,6-Lutidin, 2,4,6-Collidin, Chinolin, Chinaldin und Acridin. Zu den β-Basen gehören: Pyridin, 3-Picolin, 4-Picolin, 3,4-Lutidin, 3,5-Lutidin und Ischinolin.

Basenkomplexe mit α-Basen sind somit α-Basenkomplexe, solche mit β-Basen β-Basenkomplexe.

Da sowohl innerhalb der 1,2-Dimethylallyl-Reihe als auch in der 1,1,2-Trimethylallyl-Reihe unterschiedliche Isomerenverhältnisse auftreten, ist der Grund für diese Erscheinung in erster Linie in der sterischen Anordnung des Basenliganden zu suchen: Im Idealfall kann die Ebene des Pyridinrings entweder orthogonal oder coplanar zur C(1)-C(3)-Pd-Cl-Ebene angeordnet sein.

Molekülmodelle (61) zeigen, daß Substituenten in ortho-Position an der Base (α-Basen) für das cis-Isomere durch starke intramolekulare Wechselwirkung mit einer endständigen syn-Methylgruppe eine coplanare Einstellung der Base erschweren.

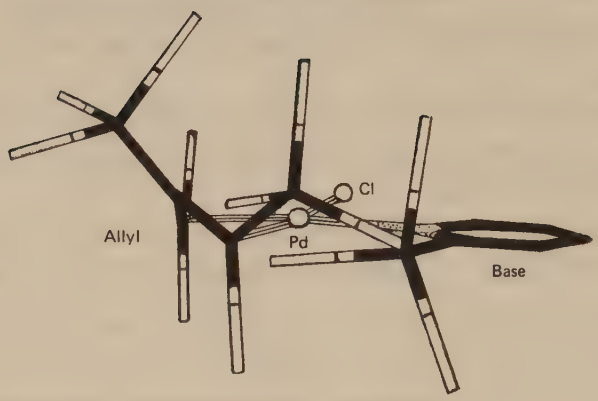


Abb. 19 Coplanare Basenstellung in α-Basenkomplexen (Molekülmodell (61); maßstabgerecht)

Auch das Chloratom steht bei Coplanarität räumlich sehr nahe zur ortho-Methylgruppe der Base und macht eine Anordnung dieser Art ungünstig. Man kann deshalb davon ausgehen, daß alle α-Basen die sterisch günstigere orthogonale Einstellung zur C(1)-C(3)-Pd-Cl-Ebene einnehmen. Ähnliche Übergangsmetallkomplexe stützen diese These: Im $(R_3P)_2Ni(o\text{-tolyl})_2$ stehen die aromatischen Ringe infolge sterischer Wechselwirkungen senkrecht zur Koordinationsebene des Nickelatoms (105, 106); die Base 2,4,6-Collidin im (Olefin) (2,4,6-Collidin) $PtCl_2$-Komplex ist senkrecht zur Bindungsebene des Platins angeordnet (107) und Kristallstrukturanalysen von trans-$Pt(py)_2[Co(CO)_4]_2$ und trans-$Pt(py)_2[Mn(CO)_5]_2$ zeigen, daß sich auch die unsubstituierte Base Pyridin in senkrechter Anordnung befinden kann (108).

Je nach Orientierung der ortho-Methylgruppe am Pyridinring sind somit vier Isomere von Basenkomplexen möglich (Abb. 20), von denen Faller und Mattina (91) NMR-spektroskopisch die Rotationsisomeren Ia und Ib nachgewiesen haben, während die trans-Isomeren IIa und IIb nur 1 Methylsignal liefern, d.h. in trans-Stellung offensichtlich die Rotation der Base auch bei -80°C noch nicht eingefroren ist.
Wir konnten beim Chinaldinkomplex des 1,2-Dimethylallyl-PdCl alle vier Isomere bei -60°C erkennen (Abb. 21), offensichtlich eine Folge der höheren sterischen Belastung des Chinaldins gegenüber dem 2-Picolin.

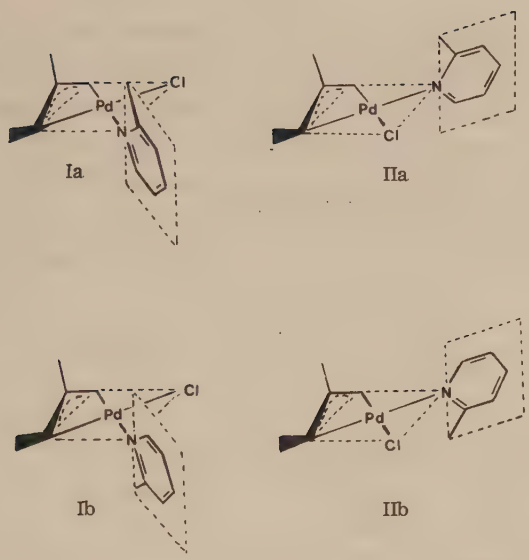


Abb. 20 Die 4 Isomeren des 1,2-Dimethylallyl(2-picolin)palladiumchlorids nach (91)

Ia: cis, endo IIa: trans, endo

Ib: cis, exo IIb: trans, exo

(Die Klassifizierung endo bzw. exo bezieht sich auf die Stellung der ortho-Methylgruppe der Base, die sich auf der gleichen Seite wie das C(2)-Atom der Allylgruppe (endo) oder auf der entgegengesetzten Seite (exo) befinden kann).

Die Zuordnung der o-Methylsignale in Abb. 21 beruht auf dem Vergleich mit mehreren Basenkomplexen, insbesondere mit dem 1,1,2-Trimethylallyl-2,6-Lutidin-Komplex (Abb. 18). Jedoch kann nur die Zuordnung der Signale der cis,trans-Isomeren als gesichert gelten. Über die Zuordnung der exo- und endo-Isomeren gibt die folgende Überlegung einen Anhaltspunkt: Aus Molekülmodellen geht hervor, daß die o-Methylgruppe der Base im exo-Isomeren näher zur Ebene des Allylsystems steht als im endo-Isomeren. Durch magnetische Anisotropie der Allylgruppe sollte das Signal der o-Methylgruppe im exo-Isomeren nach tieferem Feld verschoben werden.

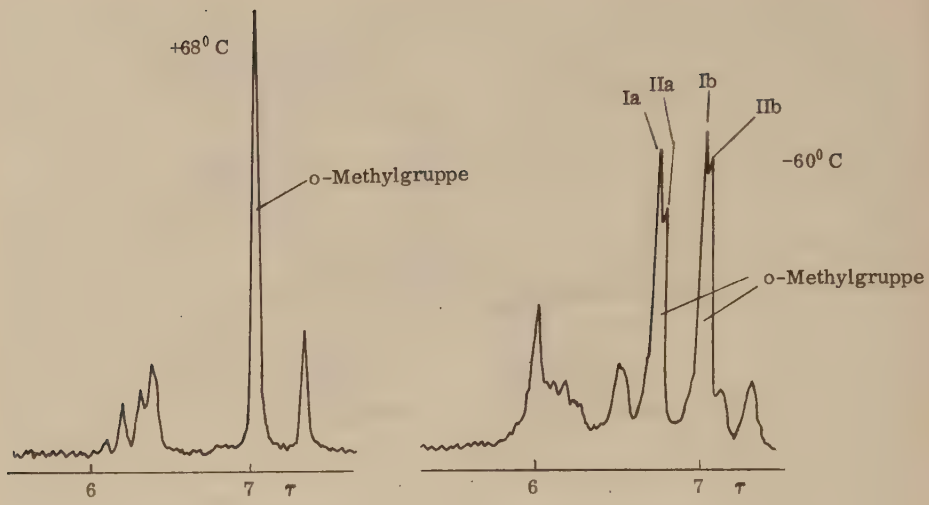


Abb. 21 Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum des 1,2-Dimethylallyl(chinaldin)-Komplexes in $CDCl_3$ bei -60°C und bei +68°C, das die vierfache Aufspaltung der o-Methylgruppe des Chinaldins zeigt

Ähnliches - jedoch durch den größeren Anisotropieeffekt des Benzols deutlicher ausgeprägt - zeigt das NMR-Spektrum von Styroloxid. Durch magnetische Anisotropie des aromatischen Kerns emittiert Proton (b) bei tieferem Feld als Proton (a).

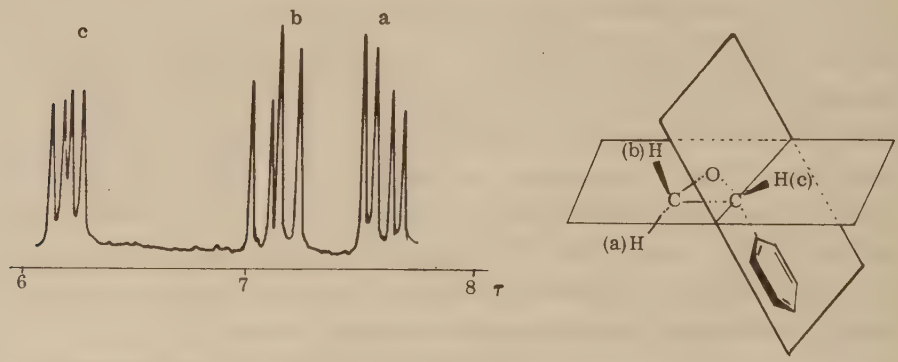


Abb. 22 NMR-Spektrum von Styroloxid und magn. Anisotropie des aromatischen Rings (entnommen aus (148))

Die im vorstehenden Abschnitt behandelte orthogonale Stellung der α-Basen zur Pd-Koordinationsebene scheint in Widerspruch zu dem aus unserer Röntgenstrukturanalyse des 1,2-Dimethylallyl(3-picolin)Komplexes erhaltenen Ergebnis zu stehen, daß die Base 3-Picolin nahezu coplanar zur C(1)-C(3)-Pd-Cl-Ebene angeordnet ist. Tatsächlich lassen sich das Tieftemperatur-NMR-Spektrum des 1,2-Dimethylallyl-(3-picolin)-Komplexes (Abb. 23) ebenso wie die Tieftemperaturspektren aller anderen von uns untersuchten β-Basenkomplexe durch einen orthogonal fixierten Basenliganden nicht interpretieren.

Die NMR-Spektren der β-Basenkomplexe zeigen gegenüber α-Basenkomplexen zwei Unterschiede:

(i) das Isomerenverhältnis der β-Basenkomplexe beträgt immer cis : trans = 1 : 3 (siehe Tabelle 7)

(ii) die Signale der Substituenten an den beiden endständigen Kohlenstoffatomen C(1) und C(3) des Allylliganden sind bei dem einen Isomeren (cis) gleichsinnig (geringfügig) nach höherem Feld, bei dem anderen Isomeren (trans) gleichsinnig nach tieferem Feld verschoben (d.h. am Beispiel des trans-Isomeren des 1,2-Dimethylallyl(3-picolin)-Komplexes sind sowohl das Signal der Methylgruppe am C(1)-Atom als auch die Signale der Protonen am C(3)-Atom des Allylsystems nach tieferem Feld verschoben).

Wäre die Base in orthogonaler Stellung zur Pd-Koordinationsebene wie in den α-Basenkomplexen angeordnet, dann sollte das Isomerenverhältnis 1 : 1 betragen. Bei coplanarer Anordnung der Base tritt jedoch im cis-Isomeren eine sterische Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe am Allyl-C(1)-Atom und dem ortho-Wasserstoff der Base auf, die die Bildung des cis-Isomeren energetisch benachteiligt. Diese sterische Wechselwirkung ist die Ursache für das Isomerenverhältnis 1 : 3. Man könnte also aus dem NMR-Spektrum des 1,2-Dimethylallyl(3-picolin)-Komplexes folgern, daß in der Lösung dieses Basenkomplexes bei tiefer Temperatur die gleiche coplanare Anordnung der Base vorliegt, wie sie in der Röntgenstrukturanalyse im festen Zustand bestimmt worden ist. Da die Röntgenstrukturanalyse nur das trans-Isomere erfaßt, ist nicht auszuschließen, daß das in Lösung im Gleichgewicht mit ihm befindliche cis-Isomere davon abweichend eine orthogonale Basenposition besitzt. Dann aber sollte das NMR-Spektrum die bei den α-Basen dem cis-Isomeren zugeordneten Signale zeigen, also komplizierter sein.

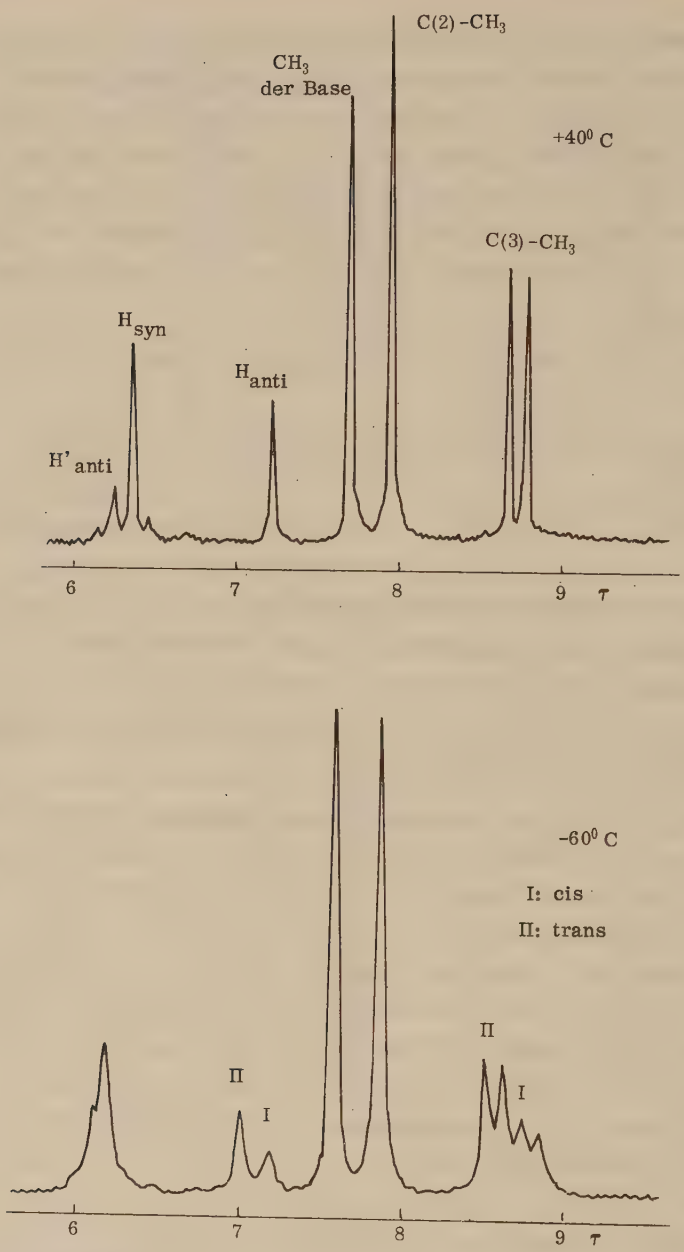


Abb. 23 NMR-Spektrum des 1,2-Dimethylallyl(3-picolin)-Komplexes in $CDCl_3$ bei -60°C (TMS als int. Standard), verglichen mit dem Spektrum bei +40°C

Da aber die sterischen Wechselwirkungen zwischen Allylligand und β-Basen erheblich geringer sind als bei α-Basen, ist anzunehmen, daß eine β-Base auch noch bei -100°C um die Pd-N-Achse rotieren kann. Geringe energetische Unterschiede (schwache sterische Behinderung der Rotation im cis-Isomeren) zwischen cis- und trans-Isomeren erklären das Verhältnis 1 : 3.

Das Isomerenverhältnis 1 : 5 bei 1,1,2-Trimethylallyl(2,6-lutidin)palladiumchlorid und dem 2,4,6-Collidin-Analogen ist leicht zu erklären, wenn man sich die sterischen Verhältnisse in den beiden genannten Komplexen an Hand eines Molekülmodells (61) vor Augen führt.

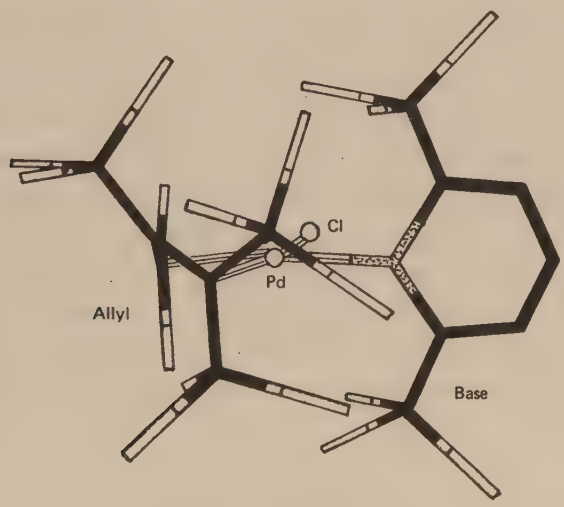


Abb. 24 1,1,2-Trimethylallyl(2,6-lutidin)palladiumchlorid mit orthogonaler Stellung der Base (Molekülmodell (61); maßstabgerecht)

Am C(1)-Atom der Allylgruppe befinden sich in syn- und anti-Stellung Methylgruppen, die mit den ortho-Methylgruppen der Basen (in der für α-Basen typischen orthogonalen Stellung) bei cis-Anordnung in starke Wechselwirkung treten. Dabei wird die größere sterische Hinderung durch die anti-Methylgruppe am C(1)-Atom verursacht, da diese der Basenmethylgruppe am nächsten steht. Bei trans-Position der Base fehlen diese sterischen Hinderungen, was zur starken Bevorzugung des trans-Isomeren führt.

Die cis/trans-Verteilung von 1 : 1.5 im 1,1,2-Trimethylallyl(chinaldin)-Komplex wird ebenfalls durch die Wechselwirkung zwischen anti-CH_3 am Allyl und ortho-CH_3 der

Base bewirkt, wobei aus der Tatsache, daß beim 2,6-Lutidin die sterische Bevorzugung der trans-Stellung größer ist als beim Chinaldin, zu erkennen ist, daß die eigentliche sterische Behinderung von der ortho-Methylgruppe der Base ausgeht, weniger von dem an der zweiten Orthostellung kondensierten Benzoring. (Zusätzlich beinhaltet das Spektrum noch ein exo/endo-Verhältnis von angenähert 1 : 1,5; die cis,exo-Situation ist von den vier möglichen Isomeren die sterisch ungünstigste.)

Zusammenfassung:

Bei tiefen Temperaturen werden Basenkomplex-Isomere NMR-spektroskopisch nachweisbar.
Geht man von der Annahme aus, daß sterisch behinderte Basen (α-Basen) bei tiefer Temperatur in orthogonaler Lage fixiert werden, so führt dies, da die sterischen Wechselwirkungen in dieser Position sich in cis- und trans-Stellung nicht wesentlich unterscheiden, zur annähernden Gleichverteilung von cis- und trans-Isomeren. Erhöht man die sterische Behinderung im cis-Isomeren durch Einführung einer zweiten CH_3-Gruppe in anti-Stellung und einer dritten in der α'-Position der Base, so wird jetzt das trans-Isomere sehr stark bevorzugt (1 : 5).
Durch ortho-CH_3 sterisch nicht belastete Basen (β-Basen) stehen coplanar (im festen Zustand) bzw. rotieren (in Lösung) mehr oder weniger unbehindert um die Pd-N-Achse, wobei das trans-Isomere wegen geringerer sterischer Wechselwirkung im Verhältnis 1 : 3 bevorzugt ist.

Da auch für β-Basen aus sterischen Gründen eher eine orthogonale Basenstellung begünstigt sein sollte, ist es notwendig, für die bevorzugte Coplanarität nicht-sterische Effekte zu betrachten. Solche Effekte können in den elektronischen Wechselbeziehungen zwischen dem Stickstoffatom und dem Palladiumatom gesucht werden.

Kriterien für die elektronischen Wechselbeziehungen sind die Donor- und Acceptor-Eigenschaften der Basenliganden und die Symmetrie der für Wechselbeziehungen in Frage kommenden Atomorbitale.

Als ein Maß für die Donoraktivität eines chemischen Systems kann dessen Ionisationsenergie IP betrachtet werden. Ionisationsenergien wurden durch "electrin-impact"-Messungen, Photoionisation und, als moderne Methode, durch Photoelektronenspektroskopie bestimmt (Tab. 8).

Die Acceptor-Fähigkeit eines organischen Moleküls läßt sich durch seine Elektronenaffinität EA ausdrücken. Das aus polarographischen Messungen erhältliche Halbstufenpotential gibt die Elektronenaffinität einer chemischen Substanz an. Eine Reihe von Autoren haben festgestellt, daß das Halbstufenpotential in Korrelation mit der energetischen Lage des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) eines Moleküls gebracht werden kann (110, 128-132).
Wir sind uns jedoch bewußt, daß diese Korrelation lediglich eine grobe Näherung darstellen kann.

Die sich aus Donor- und Acceptor-Eigenschaften zusammensetzenden elektronischen Wechselwirkungen zwischen Basenliganden und dem Palladiumatom geben - wie auf den Seiten 25/26 ausgeführt - die Stärke des trans-Effekts an, den der Basenligand auf den zu ihm in trans-Stellung befindlichen Liganden ausübt. Wie auf Seite 27 dargelegt, sind aus chemischen Verschiebungen von NMR-Signalen experimentelle Daten zum statischen trans-Effekt zu erhalten. Da in der Reihe der Basenkomplexe mit 1,2-Dimethylallyl-Liganden nur der Basenligand in seinen Substituenten variiert, können innerhalb dieser Reihe durch Vergleich der chemischen Verschiebungen z.B. des Signals der endständigen Allylmethylgruppe in den cis- und trans-Isomeren die relativen Größen des trans-Effekts der Basen bestimmt werden.

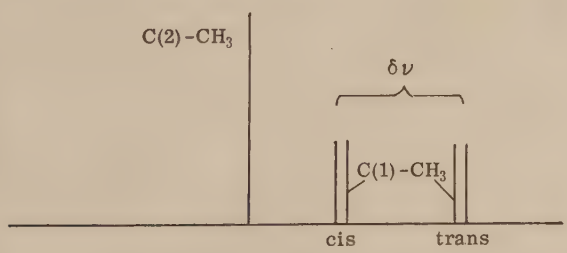


Abb. 25 Aufspaltung $\delta\nu$ der endständigen Methylgruppe an C(1) im 1,2-Dimethylallyl-Liganden

Nach dieser grundsätzlichen Einführung sollen nun die erwähnten Maßzahlen in Tabelle 8 zusammengestellt werden. In Spalte 2 sind die Ionisierungsenergien unserer Basen angegeben, die nach verschiedenen Methoden bestimmt wurden. Schwierigkeiten, die in der Literatur angegebenen Werte direkt zu vergleichen, bestehen darin, daß je nach Bestimmungsmethode adiabatische oder vertikale Ionisationsenergien erhalten

Tab. 8 Ionisierungsenergien, ε_{LUMO} und Aufspaltung $\delta\nu$ (vgl. Abb. 25) für die 1,2-Dimethylallyl(Basen)-Komplexreihe

Basen		Ionisierungsenergie [eV]			ε_{LUMO} (b)	Aufspaltung $\delta\nu$ [Hz] (c)
		electron impact	Photoionisation	Photoelectronenspectrosk.		
β-Basen	Pyridin	9,76 (111, 116, 117)	9,23 (112)	9,26 (113, 114)	-0,841 β	10,2 (-100°C; in CH_2Cl_2)
		9,85 (115)	9,32 (121)	9,31 (119)		
				9,28 (120)		
				9,60 (125) (α)		
	3-Picolin	9,71 (116)	-	-	-0,850 β	13,2
	4,Picolin	9,56 (116)	9,01 (124)	9,50 (125)	-0,905 β	12,0
	3,4-Lutidin	-	-	-	-0,910 β	14,4
	3,5-Lutidin	-	-	-	-0,863 β	14,4
α-Basen	2-Picolin	9,56 (115)	-	9,50 (125)	-0,861 β	27,6
		9,66 (116)				
	2,4-Lutidin	9,43 (117)	-	-	-0,923 β	26,4 (-40°C)
	2,5-Lutidin	-	-	9,25 (125)	-0,864 β	26,4
	2,6-Lutidin	-	-	9,30 (125)	-0,893 β	31,2
	2,4,6-Collidin	-	-	-	-0,963 β	29,4
kond. Basen	Chinolin	-	8,30 (123)	8,62 (119)	-0,527 β	46,8
			8,62 (118)	8,67 (112)		
				9,20 (126)		
	Isochinolin	-	8,55 (118)	9,40 (126)	-0,576 β	10,2 (-100°C; in CH_2Cl_2)
	Acridin	-	7,78 (111)	-	-0,325 β	79,2 (-37°C)

(a) Die von E. Heilbronner 1972 gemessenen Werte geben vertikale Ionisationspotentiale für ein "nichtbindendes" Elektron an. Wir halten diese Werte für die zuverlässigsten, sie sind in der Tabelle unterstrichen.

(b) Die HMO-Berechnungen wurden mit einem Programm von Herrn Dr. H.U. Wagner, Inst. für Org. Chemie der Universität München, am Leibniz-Rechenzentrum durchgeführt (nähere Angaben zur Berechnung siehe im Experimentellen Teil).

(c) Aufspaltungen $\delta\nu$ der endständigen Methylsignale (siehe Abb. S. 55); soweit nicht anders vermerkt, in $CDCl_3$ bei -60^0C.

werden, wobei die vertikalen um 0,4-0,5 eV größer sind als die adiabatischen. Außerdem ist auch heute die Frage noch nicht mit letzter Sicherheit geklärt, ob ein Elektron aus einem π -Orbital oder einem nicht-bindenden Orbital in der ersten Ionisierungsstufe das Molekül verläßt.

Aus Tabelle 8 ist zu entnehmen:

Die Ionisierungsenergien für ein Elektron aus einem nichtbindenden Orbital sind nur wenig verschieden: Pyridin, Isochinolin und die Picoline besitzen praktisch dasselbe Ionisierungspotential; die Werte für die Lutidine und Chinolin liegen um 0,2-0,3 eV tiefer. Das bedeutet, daß sich α- und β-Basen in ihren σ-Donoreigenschaften nicht wesentlich unterscheiden. Nach Tabelle 4 (S. 27) sind somit beide Basentypen schwache σ-Donoren. Lediglich Acridin, dessen definiertes Ionisierungspotential für ein nicht bindendes Elektron allerdings nicht bekannt ist, dürfte ein stärkerer σ-Donor als die übrigen α - und β-Basen sein, da es immerhin den niedrigsten Wert der Tabelle innehat; leider liegt noch kein PE-spektroskopisch bestimmtes Ionisierungspotential vor.

Der Acceptor-Charakter des Pyridins, der Picoline, Lutidine und des Collidins ist, wie aus der HMO-Berechnung (Tab. 8) hervorgeht, von etwa gleicher Größenordnung. Chinolin und Isochinolin sind bessere Acceptoren als die methylsubstituierten Pyridine. Ein noch besserer Acceptor ist Acridin.

Faßt man σ-Donor- und π-Acceptor-Eigenschaften der Basen zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:
Pyridin und seine Methylderivate besitzen nahezu gleiche σ- Donor- und π -Acceptor-Eigenschaften; Chinolin und Isochinolin sind in ihren σ-Donor-Fähigkeiten vergleichbar mit den monocyclischen Basen, sie sind aber bessere π -Acceptoren. Acridin ist in unserer Reihe stärkster σ-Donor und stärkster π-Acceptor. Die experimentelle Größe, die die Kombination der σ-Donor- und π-Acceptor-Eigenschaft zum trans-Effekt einer Base angibt, soll die Aufspaltung $\delta\nu$ des Methylsignals im Tieftemperaturspektrum sein.

Nach unserer Betrachtung wäre zu erwarten, daß Pyridin und seine sämtlichen Methylderivate etwa gleich aufspalten. Chinolin und Isochinolin sollten beide gleiches aber größeres $\delta\nu$ als die Monocyclen zeigen. Schließlich wäre die größte Aufspaltung bei Acridin zu erwarten.

Tatsächlich aber ergeben die NMR-Spektren drei Bereiche von $\delta\nu$ (Tab. 8): Alle β-Basen spalten zwischen 10,2 und 14,4 Hz auf, alle α-Basen außer Chinolin und Acridin spalten zwischen 26,4 und 31,2 Hz auf, Chinolin und Acridin zeigen die erwarteten größeren Aufspaltungen (46,8 bzw. 79,2 Hz).
Dieses Ergebnis zwingt zu dem Schluß, daß ein oder mehrere zusätzliche Faktoren herangezogen werden müssen, um die tatsächliche Größe des auftretenden trans-Effekts zu deuten. Die Ursache dafür, daß in den β-Basenkomplexen der trans-Effekt gegenüber den α-Basenkomplexen schwächer in Erscheinung tritt, kann in den Symmetrien der für die elektronischen Wechselwirkungen in Frage kommenden Orbitale gesucht werden:

Das Palladiumatom stellt für die Bindungen mit den Liganden seine dsp^2-Hybridorbitale ($s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2}$) zur Verfügung (σ-Bindung). Die Rückbindung (π-Bindung) erfolgt nach Abb. 26 mit den d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbitalen des Palladiums. Das d_{z^2}-Orbital besitzt keine passende Symmetrie und kann deshalb außer Betracht bleiben.
Aus Abb. 27a) geht hervor, daß die Rückbindung zur Allylgruppe am günstigsten mit den Elektronen des d_{xy}-Orbitals des Pd-Atoms erfolgen kann. Da somit die Elektronen des d_{xy}-Orbitals durch die Allylgruppe erheblich beansprucht sind, bieten sich für den Basenliganden, der als Acceptor ebenfalls Elektronen sucht, die Elektronen der von der Allylgruppe relativ unbeeinflußten d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale an. Das Bestreben jedes Basenliganden wird es deshalb sein, eine Stellung einzunehmen, in der er mit der größtmöglichen Elektronenkonzentration wechselwirken kann. Befindet sich der Basenligand auf der eingezeichneten x-Achse der Koordinationsebene des Palladiumatoms, so kann bei <u>coplanarer</u> Stellung eine optimale Wechselwirkung mit dem d_{xz}-Orbital des Metalls stattfinden (Abb. 27b)).
Bei <u>orthogonaler</u> Stellung der Base bietet sich nur eine Wechselwirkung mit dem d_{xy}-Orbital an. In diesem Fall tritt die Base mit der Allylgruppe in Konkurrenz um die Elektronen des d_{xy}-Orbitals des Palladiumatoms (Abb. 27a), was zur Folge hat, daß am zur Base trans-ständigen Allyl-Kohlenstoffatom durch den zusätzlich vorhandenen Acceptor (Base) Ladung abgezogen wird. NMR-Signale eines Protons oder einer Methylgruppe an diesem Zentrum erfahren eine Verschiebung nach tieferem Feld.
Am zur Base cis-ständigen Allyl-Kohlenstoffatom ist die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit vergrößert, NMR-Signale von Substituenten werden nach höherem Feld verschoben. Das resultierende Bild des d_{xy}-Orbitals kann in diesem Fall etwa wie in Abb. 28 dargestellt angenommen werden:

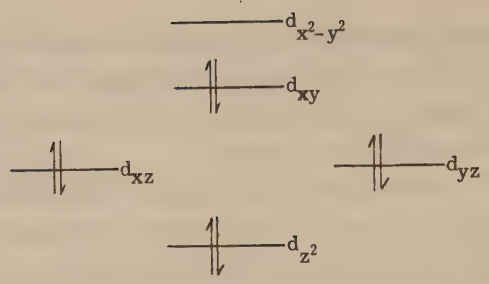
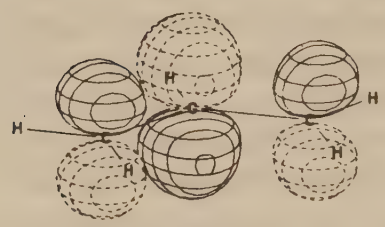
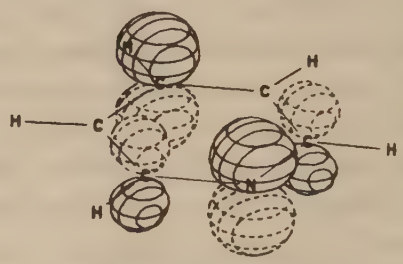


Abb. 26 Kristallfeld-Diagramm für Pd(II) (d^8, quadratisch planar) (135, 136)

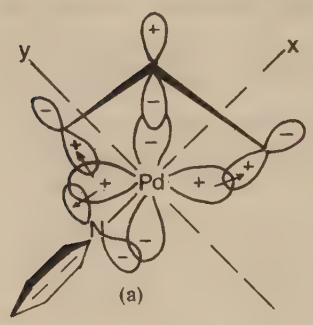


Acceptor-Orbitale (π^*)
des Allylanions

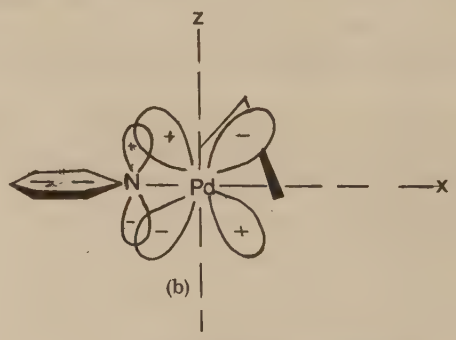


Acceptor-Orbitale (π^*)
des Pyridins

(entnommen aus 137)



Rückbindung bei orthogonaler
Stellung der Base mit dem
Pd-d_{xy}-Orbital



Rückbindung bei coplanarer
Stellung der Base mit dem
Pd-d_{xz}-Orbital

Abb. 27 Symmetrien der für Rückbindungen geeigneten Orbitale d_{xy} und d_{xz} (schematisch)

Abb. 28 Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit im d_{xy}-Orbital im Fall (a) Abb. 27

Fazit:

Da die α-Basen aus sterischen Gründen orthogonal zur Koordinationsebene des Palladiums stehen, kommt es zu einer elektronischen Wechselwirkung zwischen dem Acceptor-Orbital am Stickstoff und dem d_{xy}-Donor-Orbital des Palladiums, das sich aber bereits in Wechselwirkung mit den Acceptor-Orbitalen der Allylgruppe befindet. Die durch die zusätzliche Rückbindung zur Base erzeugte unsymmetrische Ladungsverteilung im d_{xy}-Orbital des Palladiums wirkt sich als cis- und trans-Effekt auf die Allylgruppe aus und führt zu den beobachteten Verschiebungen von Signalen im NMR-Spektrum.

β-Basen können - bei "eingefrorener" Rotation - die bevorzugte coplanare Stellung zur Pd-Koordinationsebene einnehmen (geringe sterische Hinderung führt z.B. beim 3-Picolin-Komplex zu einem Diederwinkel von 17^0 zwischen Basenebene und Pd-Koordinationsebene, der die Überlappung der "Rückbindungsorbitale" lediglich um 4,5% verringert). Die Rückbindung erfolgt durch die Elektronen des d_{xz}-Orbitals des Palladiums, die an der Rückbindung zur Allylgruppe nicht wesentlich beteiligt sind. Die Beanspruchung des d_{xz}-Orbitals durch das Stickstoff-π^*-Orbital hat somit keinen merklichen Einfluß auf die Allylgruppe; die Allylgruppe erfährt durch die Base praktisch keinen cis- und trans-Effekt, wie die gleichen Bindungslängen zwischen Pd-C(1) und Pd-C(3) bzw. den Allylkohlenstoffatomen C(1) und C(2)-C(3) - aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelt - bestätigen.

Bei freier Drehbarkeit der β-Base um die N-Pd-Achse tritt eine Mittelung der Effekte ein, wie sie für coplanare und orthogonale Anordnung der Base diskutiert wurden, was die beobachteten Aufspaltungen $\delta\nu$ der β-Basen, die etwa die Hälfte der Aufspaltungen der α-Basen betragen, erklärt. Die Mittelung der Effekte führt auch zu den gleichsinnigen Verschiebungen der NMR-Signale von Allylsubstituenten am C(1)- und C(3)-Atom im cis- bzw. trans-Isomeren, während - wie erinnerlich (vgl. S. 45) - bei den α-Basen diese Verschiebung gegensinnig verläuft.
Es kann somit als sicher gelten, daß in erster Linie die verschiedenen Rückbindungsmöglichkeiten vom Palladium zur Base die Effekte auf die Allylgruppe verursachen. Der statische trans-Effekt bzw. "trans-influence" im Grundzustand unserer Basenkomplexsysteme geht also weniger auf die Donoraktivität der Basen zurück, als auf ihre Rückbindungsfähigkeit elektronischer Ladung vom Metall, die sich sowohl in trans- als auch in der cis-Richtung auswirkt.

2.3.1.1 Mechanismus

Aus den NMR-Spektren geht hervor, daß cis- und trans-Isomere der Basenkomplexe in einem erkennbaren Gleichgewicht stehen. Ausgehend von den Tieftemperaturmessungen verbreitern sich nämlich die NMR-Signale bei Temperaturerhöhung bis schließlich Koaleszenz eintritt.

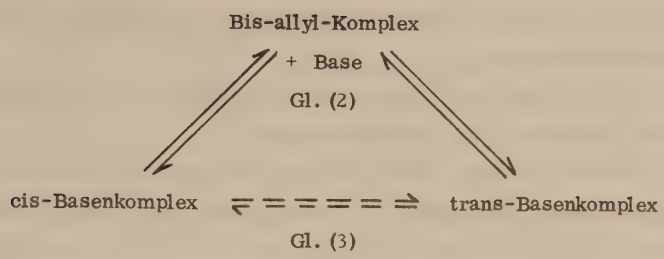
Für die cis/trans-Isomerisierung der Basenkomplexe sind zwei Mechanismen vorstellbar:

(i) Drehung des Allylliganden um 180^0

(ii) Inter- oder intramolekularer Basen-Austausch.

π,σ-Umwandlungen (90) oder "Allyl-flip" (86) sind bei tiefen Temperaturen auszuschließen, da in den NMR-Spektren keine Anzeichen dafür vorhanden sind.

In der Literatur ist für die cis/trans-Isomerisierung von Stickstoffbasenkomplexen allgemein ein intermolekularer Basenaustauch-Mechanismus beschrieben (87, 88, 91), bei dem der dimere Allylkomplex als Zwischenstufe auftritt. Zusätzlich scheint aber auch eine direkte Isomerisierung (ohne Bildung des Dimerkomplexes) möglich zu sein (91). In jedem Fall aber dominiert der Zweistufen-Mechanismus (Gl. (2)).



Um den Basenaustausch durch ein chemisches Experiment nachzuweisen, gaben wir zu einem in Äther gelösten Basenkomplex bei -78°C eine zweite Base B'. In Versuch (a) wurde der 1,2-Dimethylallyl(chinolin)-Komplex mit der äquimolaren Menge Chinaldin versetzt, in Versuch (b) der 1,2-Dimethylallyl(chinaldin)-Komplex mit der äquimolaren Menge Chinolin. Wir erhielten in beiden Fällen ein Gemisch von Chinolin- und Chinaldinkomplex im Verhältnis von etwa 2:3.
Da auch dieser Versuch für den Basenaustausch ((ii) auf S. 62) spricht, braucht das Umklappen des Allylliganden - zumindest bei tiefen Temperaturen - nicht mehr in Betracht gezogen zu werden.
Aus dem Versuch kann jedoch nicht entnommen werden, ob der Austausch intramolekular oder intermolekular über die Bildung des zweikernigen Allylkomplexes verläuft.

Zwar publizierten Faller et al. (91) NMR-Spektren von π-Crotyl(2-picolin)palladiumchlorid, die bei Temperaturen zwischen -80°C und -35°C die Signale des dimeren Allylkomplexes zeigen, doch konnten wir in keinem einzigen Fall unserer Basenkomplexe mit 2-Methylallyl-Liganden solche Signale beobachten. Gibt man jedoch zum gelösten Basenkomplex dimeren Allylkomplex, so sind im NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen erwartungsgemäß die Signale des Dimeren zu erkennen. Beim Erwärmen koaleszieren alle Signale, um bei Normaltemperatur das typische Spektralmuster des reinen Bis(allyl)-Komplexes zu ergeben. Diese Beteiligung der Dimersignale an der Koaleszenz deutet auf einen intermolekularen Verlauf der cis/trans-Isomerisierung über die Zwischenstufe des dimeren Allylkomplexes hin.

Bei einem Basenaustausch innerhalb der monomeren Spezies ist die Bildung einer dreifach-kordinierten Komplex-Zwischenstufe in die Diskussion mit einzubeziehen. Ein "halbierter" dimerer Pd-Allylkomplex wurde aber bis jetzt weder isoliert noch überhaupt beobachtet. Weder das Massenspektrum des Bis(allyl)-Komplexes noch das

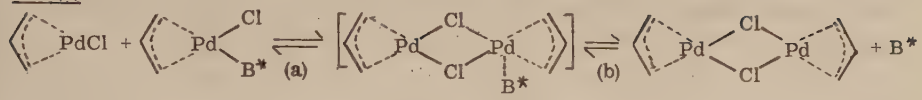
des monomeren Basenkomplexes enthalten einen Peak, der die Bildung eines "halbierten" Dimerkomplexes anzeigt.
Wir haben deshalb die Reaktion Base + Dimer ⟶ Basenkomplex ⟶ Base + Dimer in zwei Teilschritte zerlegt und getrennt untersucht.
Die erste Teilreaktion stellt die Bildung des Basenkomplexes dar, die üblicherweise in Lösung durchgeführt wird. Eine Reaktion in Lösung erlaubt aber keine Aussage, ob der einleitende Schritt in einer Dissoziation des Dimerkomplexes oder einer Koordination der Base am Palladiumatom besteht. Arbeitet man aber ohne Lösungsmittel, dann ist die "Halbierung" des Dimerkomplexes als erster Schritt unwahrscheinlich: Durch Verreiben von festem Acridin mit dem Bis(1,2-dimethylallyl)-Komplex entstand ohne Lösungsmittel ein Produkt, das sich als 1,2-Dimethylallyl(acridin)-Komplex erwies.

Aus diesem Versuch folgt, daß die Darstellung eines Allyl-PdCl-Basen-Komplexes nicht zwingend die vorherige Dissoziation des dimeren Allylkomplexes in zwei einkernige voraussetzt.

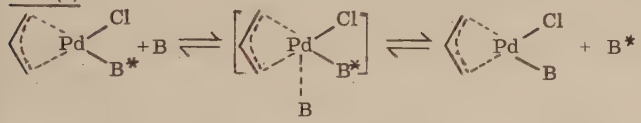
Der zweite Teilschritt der Reaktion, die Spaltung des Basenkomplexes in Dimerkomplex und "freie" Base wurde ebenfalls lösungsmittelfrei durchgeführt: Im Vakuum (0,2 Torr) ist es möglich, aus dem 1,2-Dimethylallyl(pyridin)-Komplex im festen, trockenen Zustand die Base zu entfernen. Es entstand Bis[(1,2-dimethylallyl)palladiumchlorid] in absoluter Reinheit (nachgewiesen durch Schmelzpunkt und C,H-Analyse), die Base sammelte sich in der gekühlten Vorlage an.
Die Abtrennung der Base aus dem monomeren Basenkomplex im trockenen Zustand zwingt zu dem Schluß, daß der einleitende Schritt dieser Teilreaktion die Spaltung der N-Pd-Bindung ist, d.h. daß zwangsläufig der "halbe" dimere Allyl-PdCl-Komplex gebildet werden muß (Gl. (4)). Im Folgeschritt können dann entweder zwei "halbierte" Dimerkomplexe zum zweikernigen Komplex dimerisieren (Gl. (7)) oder die erzeugte dreifach-koordinierte Zwischenstufe reagiert mit einer weiteren Molekel Basenkomplex und führt zur Abspaltung der Base (Gl. (5)). Außerdem ist auch ein Austausch der abgespaltenen Base mit dem monomeren Basenkomplex denkbar (Gl. (6)).

Gl. (4)

Gl. (5)



Gl. (6)



Gl. (7)

Basenaustausch bzw. cis/trans-Isomerisierung sind sehr schnell ablaufende Reaktionen und deshalb mit den klassischen kinetischen Methoden nicht zu verfolgen. Z.B. war es unmöglich, die cis/trans-Äquilibrierung, ausgehend vom reinen kristallisierten trans-Isomeren des 1,2-Dimethylallyl(3-picolin)-Komplexes, bei den tiefsten erreichbaren Temperaturen (-150°C in HCF_2Cl) auch nur andeutungsweise im NMR-Spektrum zu erkennen.

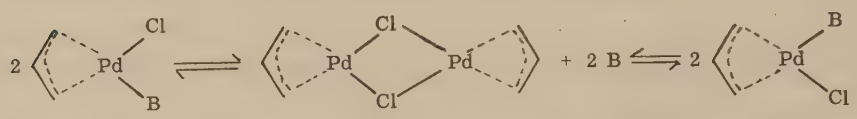
2.3.1.2 Kinetik

Das Isomerengleichgewicht beruht bei den von uns dargestellten Basenkomplexen auf einer schnellen reversiblen Reaktion, in der die temperaturabhängige Linienform der Resonanzsignale die Verfolgung durch die H^1-NMR-Spektroskopie gestattet. Als Beispiel für kinetische Messungen wählten wir 1,2-Dimethylallyl(chinolin)palladiumchlorid aus. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus der Verbreiterung der Resonanz der endständigen Methylgruppe des Allylsystems bestimmt. Die Linienform-Methode ist an anderer Stelle bereits ausführlich diskutiert (149, 150, 151)[+]

[+] Wir sind Herrn Dr. habil. R. Knorr, Universität München, für die Überlassung der Rechenprogramme GHS (150, 151) und Acten (152) zu großem Dank verpflichtet.

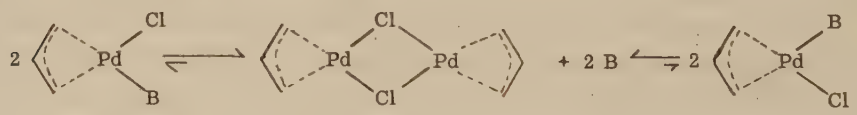
Wie wir in Abschnitt 2.3.1.1 (S. 62) diskutierten, sind für die cis/trans-Isomerisierung verschiedene Mechanismen möglich:

1. direkte cis/trans-Isomerie (ohne Bildung des Dimerkomplexes), die vielleicht über die Gleichgewichtsreaktionen (4), (5a) oder (6), S. 65, verläuft.
2. über den Dimerkomplex und freie Base verlaufendes cis/trans-Isomerengleichgewicht:

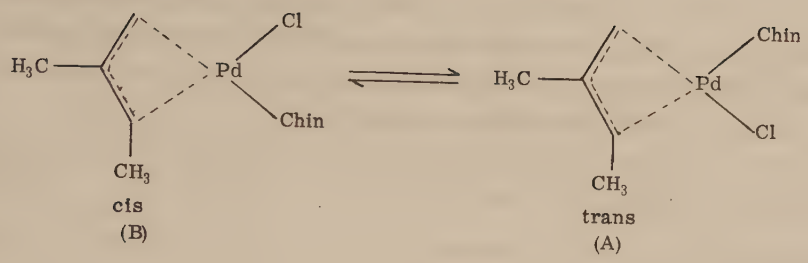


Molmassenbestimmungen (siehe Kap. 2.3.2.2, S. 73) haben gezeigt, daß bei Temperaturen um -60^{0}C der 1,2-Dimethylallyl(chinolin)-Komplex als nicht dissoziierte einkernige Verbindung vorliegt, so daß bei tiefen Temperaturen die direkte Isomerisierung dominieren könnte.

Bei Temperaturerhöhung überwiegt das über den Dimerkomplex und freie Base verlaufende cis/trans-Isomerengleichgewicht. Eine partielle Dissoziation des Basenkomplexes in Bis(allyl)-Komplex und freie Base, die bei Temperaturen $> 0^0$C in den Vordergrund tritt, konnten wir nachweisen (S. 73); das obige Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten des Bis(allyl)-Komplexes:



Aus den kinetischen Daten erhofften wir uns, weitere Erkenntnisse zu den Mechanismen zu erhalten.



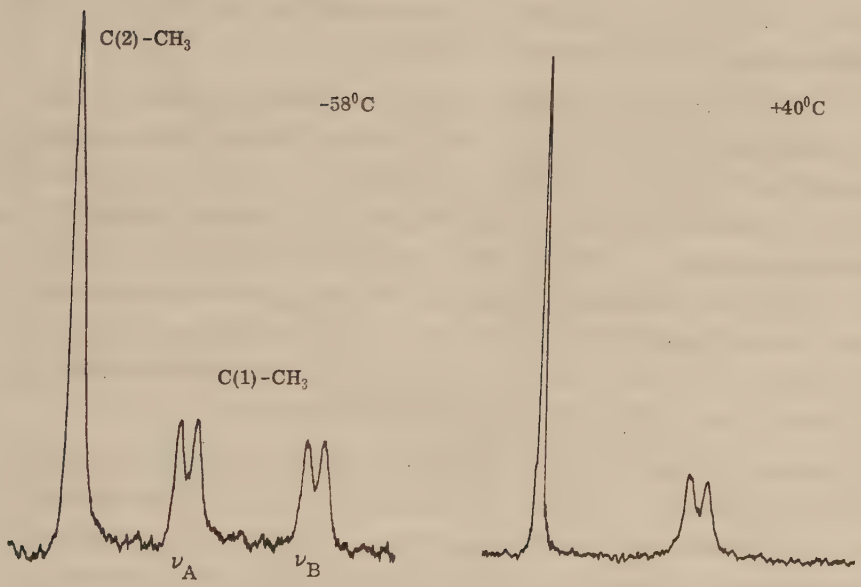


Abb. 29 NMR-Spektrum der cis/trans-Isomerisierung von 1,2-Dimethylallyl(chinolin)palladiumchlorid in $CHCl_3$ bei verschiedenen Temperaturen (Ausschnitt)

Das von uns angewandte GHS-Verfahren ist eine klassische Linienform-Methode, die auf der Bloch-Gleichung (153) basiert und den reversiblen Austausch eines nicht-gekoppelten Protons in einem AB-System beschreibt. Um die Methode anwenden zu können, mußte das 1-Methylsignal entkoppelt werden.
$\delta\nu$ des aufgespaltenen Methylsignals: 46,25 Hz; p_A = 0,52; p_B = 0,48 (p_A, p_B: Molenbrüche der Komponenten A bzw. B)

Halbwertsbreite bei langsamem Austausch: $\Delta\nu_{1/2(A)}$ = 1,3 Hz; $\Delta\nu_{1/2(B)}$ = 1,4 Hz.

Mit dem Rechenprogramm Acten (152) lassen sich nach der Eyring-Gleichung (154) und der Arrhenius-Gleichung Aktivierungsenergie, -enthalpie und -entropie berechnen. Trägt man nach Arrhenius log k gegen 1/T auf, so erhält man bei einem einheitlichen Reaktionsmechanismus im Idealfall eine Gerade.

Größere Abweichungen vom Arrhenius-Gesetz weisen gewöhnlich auf das Vorliegen eines komplexen Mechanismus oder auf einen Wechsel im dominierenden Mechanismus innerhalb des betrachteten Temperaturbereichs hin(157). Das in Abb. 30 dargestellte Arrhenius-Diagramm zeigt deutliche Abweichungen von der linearen Beziehung. In den Temperaturbereichen um -10^{0}C und -50^{0}C treten Diskontinuitäten im Kurvenverlauf auf, die die Annahme nahelegen, daß hier die vorherrschenden Mechanismen wechseln. Auch Faller und Mattina (91) weisen an Hand von kinetischen Messungen an Crotyl-(2-picolin)PdCl, die ebenfalls mit der Linienform-Methode durchgeführt wurden, auf Anzeichen für das Vorliegen eines komplexen Mechanismus hin.

Die Annahme, daß die vorhandenen Mechanismen wechseln, ist jedoch zumindest im Temperaturbereich um -10^{0}C (Abb. 30) voreilig: Der über den Dimerkomplex und freie Base verlaufenden cis/trans-Isomerisierung und der bei steigender Temperatur vorherrschenden Dissoziation des Baśenkomplexes liegt der gleiche Mechanismus zugrunde, sie besitzen somit denselben RG-bestimmenden Schritt (s. S. 71).

Auch der diskontinuierliche Kurvenverlauf bei ca. -50^{0}C läßt sich nicht eindeutig als Wechsel im vorherrschenden Mechanismus interpretieren, da über den RG-bestimmenden Schritt der direkten cis/trans-Isomerisierung keine gesicherte Aussage gemacht werden kann.

Außerdem sind der Meßmethode Grenzen gesetzt:

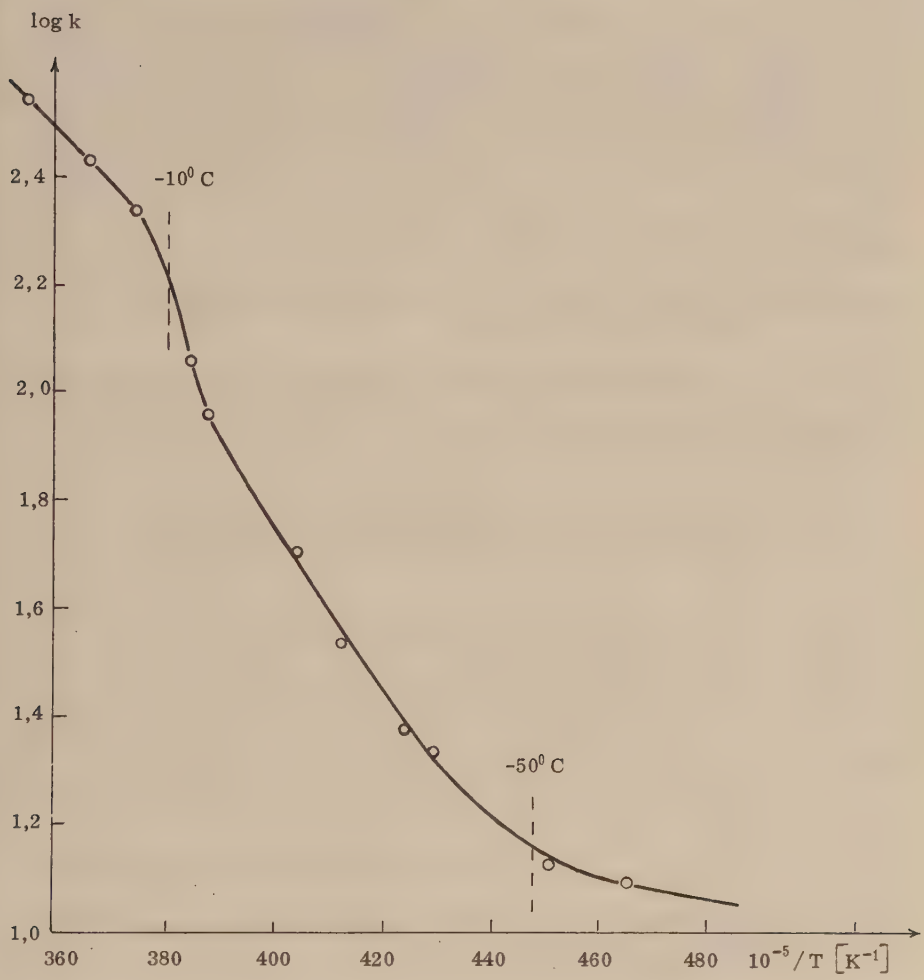


Abb. 30 Arrhenius-Auftragung zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der cis/trans-Isomerisierung in 1,2-Dimethylallyl(chinolin)palladiumchlorid (in $CHCl_3$)

Die Linienform-Methode liefert nur in einem relativ engen Temperaturbereich ein aussagekräftiges Ergebnis. Am ausgeprägtesten sind die Linienform-Änderungen in der Gegend des Koaleszenzpunktes. Je weiter die Meßtemperatur von der Koaleszenztemperatur entfernt ist, desto schwächer sind die Änderungen der Linienform. An der Grenze des Meßbereichs weist die Methode eine hohe Unsicherheit auf. Der Bereich, in dem zuverlässige Ergebnisse erhalten werden können, liegt gewöhnlich zwischen 10 und 30^0 beiderseits der Koaleszenztemperatur, d.h. für unsere Messungen im günstigsten Fall zwischen $+10^0$C und -50^0C.

Sowohl die Werte für Temperaturen $< -50^0$C als auch die für Temperaturen $> -10^0$C sind deshalb nur unter Vorbehalt zu verwenden.

Die Aktivierungsenergie von 7 kcal/mol (Tab. 9) für die über Dimerkomplex und freie Base verlaufende cis/trans-Isomerisierung im Temperaturbereich zwischen -10 und -50^0C kann als sicher betrachtet werden.

Tab. 9 Aktivierungsparameter für die cis/trans-Isomerisierung in 1,2-Dimethylallyl(chinolin)palladiumchlorid (in $CHCl_3$)

Temp.	Isomeres	E_A [kcal/mol]	Frequenz-Faktor log A	$\Delta H^{\ddagger}$ [kcal/mol]	$\Delta S^{\ddagger}$ [EU]
-50^0C bis -10^0C	cis	7,2 ± 0,5	8,1 ± 0,4	6,7 ± 0,5	-23,3 ± 2
	trans	7,1 ± 0,5	8,0 ± 0,4	6,7 ± 0,5	-23,5 ± 2

Die Aktivierungsentropie von -23EU weist darauf hin, daß der Übergangskomplex weniger Bewegungsfreiheiten als die Ausgangsverbindungen besitzt, d.h. es tritt vermutlich ein Übergangskomplex mit Ladung auf.

Aus der Kinetik nach der Linienform-Methode lassen sich somit für unseren Fall keine weiteren Ergebnisse zu den Mechanismen der cis/trans-Äquilibrierung gewinnen.

2.3.2 Dissoziation der Basenkomplexe

2.3.2.1 Die Koaleszenztemperaturen

Die beim Ansteigen der Temperatur festgestellte Verbreiterung der Isomerensignale im Basenkomplex-Spektrum führt bei einer bestimmten Temperatur zur Koaleszenz. Bei der Koaleszenztemperatur verläuft der Basenaustausch mit einer spezifischen Geschwindigkeit.
In der Literatur (91) findet sich die Angabe, daß die Geschwindigkeit des Basenaustausches von der Basizität der Base abhänge. Die Basizität bedinge die Stärke der Pd-N-Bindung, deren Lösung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Basenaustausches darstelle.
In der großen Reihe der von uns untersuchten Basenkomplexe treten aber häufig Unstimmigkeiten in der Korrelation Reaktionsgeschwindigkeit/Basizität auf. Wir haben deshalb durch HMO-Berechnungen die Ladungsdichten am Stickstoff, d.h. die Nukleophilie der verwendeten Basen bestimmt und mit den Koaleszenztemperaturen als indirektes Geschwindigkeitsmaß des Basenaustausches der 1,2-Dimethylallyl-Basen-Komplexe korreliert (Tab. 10).

In Tab. 10 sind die Basen nach der Ladungsdichte am Stickstoffatom angeordnet. Zu ihrer Berechnung ist anzumerken, daß sie je nach dem verwendeten Modell zu geringfügig verschiedenen Werten führt und damit keine absoluten Beträge liefern kann. Die von uns angegebene Reihenfolge bleibt aber bei verschiedenen Modellen im wesentlichen unverändert und läßt sich mit den gemessenen Koaleszenztemperaturen mit wenigen Ausnahmen gut in Korrelation bringen. Zum Vergleich wurden die p_{Ks}-Werte der Basen angegeben, die deutlich in einem Mißverhältnis zu den Koaleszenztemperaturen stehen.

Der Zusammenhang zwischen Koaleszenztemperaturen und Nukleophilie der Basen deutet auf eine bimolekulare Substitution (S_N2) bei der Basenaustauschreaktion hin, da bei diesem Reaktionstyp das Nukleophil am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Ein bimolekularer Charakter der Reaktion setzt aber voraus, daß in der Lösung des Basenkomplexes ungebundene Basenmoleküle existieren, was zwangsläufig zur Folge hat, daß auch Moleküle des Dimerkomplexes vorhanden sind. Die Anwesenheit von "freier" Base in Lösung bekräftigt unsere Annahme, daß neben der cis/trans-Isomerie ein Gleichgewicht zwischen Basenkomplex und Dimerkomplex vorliegt (vgl. dazu Gleichgewicht (5) S.65 und S. 69).

Tab. 10 Koaleszenztemperaturen T_K der 1,2-Dimethylallyl-Basen-Komplexe in Beziehung zur Ladungsdichte q und der Basizität p_{Ks} der Basen

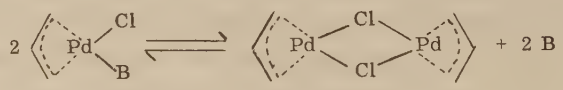
Base	T_K [°C] a)	Lad.dichte q b)	p_{Ks} c)
3,5-Lutidin	-31	1,192	-
3-Picolin	-40	1,193	5,68 (138, 139)
Pyridin	-60	1,195	5,17 (138, 139)
Isochinolin	-60	1,198	5,14 (140)
3,4-Lutidin	-32	1,213	-
4-Picolin	-33	1,214	6,02 (138, 139)
Chinolin	-17	1,216	4,85 (140)
2,5-Lutidin	-16	1,223	6,51 (138, 139)
2-Picolin	+6	1,225	5,97 (138, 139)
2,4-Lutidin	+35	1,243	6,79 (138, 139)
2,6-Lutidin	+46	1,253	6,75 (138, 139)
Acridin	+45	1,254	5,60 (140)
2,4,6-Collidin	+50	1,271	7,59 (138, 139)

a) Zur Methode der Temperaturmessung und ihrer Fehler siehe Experimenteller Teil

b) Die Ladungsdichte q am Stickstoff wurde mit demselben HMO-Rechenprogramm von Dr. H.U. Wagner ermittelt, mit dem bereits die energetischen Lagen der LUMO's bestimmt wurden; Erläuterung im Experimentellen Teil

c) p_{Ks}-Werte in H_2O bei 25°C bzw. 20°C (siehe Literatur)

Wir wollen dieses Gleichgewicht als "Dissoziation des Basenkomplexes" in Dimerkomplex und "freie" Base bezeichnen:



2.3.2.2 Einfluß von Temperatur und Molverhältnis im System Bis[(1,2-dimethylallyl)PdCl]/Chinolin

Ein qualitativer Nachweis, ob in einer Basenkomplexlösung freie Base vorliegt, kann durch ein einfaches Experiment erbracht werden: In einem verschließbaren Glasrohr befinden sich zwei Porzellanschiffchen, von denen das eine eine benzolische Lösung des 1,2-Dimethylallyl(pyridin)-Komplexes enthält, das andere ist mit dest. Wasser gefüllt. Nachdem etwa die Hälfte des Benzols im Glasrohr bei Raumtemperatur verdampft ist, entnimmt man das Wasserschiffchen und untersucht auf Spuren von Pyridin. Da Pyridin einen merklichen Dampfdruck besitzt, verdampft es zusammen mit Benzol. Pyridin läßt sich in dest. Wasser mit Bromcyan nach Hartmann und Dreyer (141) nachweisen. Eine Gelborangefärbung zeigte die Anwesenheit von Pyridin an.

Läßt man bei diesem Versuch das Benzol bis zur Trockne verdampfen, so besteht der Rückstand aus fast reinem Bis[(1,2-dimethylallyl)palladiumchlorid].

Molmassenbestimmungen am 1,2-Dimethylallyl(chinolin)-Komplex bei verschiedenen Temperaturen ergeben bereits bei Raumtemperatur erhebliche Dissoziationsgrade:

Temp.	Lösungsmittel	Methode	Molmasse	Dissoziationsgrad
+37°C	Benzol	Osmose	254 ± 8	0,76
+ 4°C	Benzol	Kryoskopie	298 ± 15	0,37
-63°C	Chloroform	Kryoskopie	348 ± 10	0
		Berechnet:	340	0
			227	1

Wegen der mit steigender Temperatur zunehmenden Dissoziation der Basenkomplexe liegt im Normaltemperaturbereich, d.h. bei Temperaturen $T > T_K$, in Lösung nicht mehr der einkernige Basenkomplex vor, sondern überwiegend der dimere Allylkomplex und freie Base. Die NMR-Normaltemperaturspektren zeigen deshalb die Signale des zweikernigen Allylkomplexes, und nicht die durch schnellen Austausch verursachten Mittelwerte der cis/trans-Basenkomplexisomeren.
Genauer: Beobachtet werden Mischsignale des Bis(allyl)-Komplexes und dem Mischsignal des cis/trans-Isomerengemisches des Basenkomplexes. Die Unterschiede sind jedoch so gering, daß sie sich nicht signifikant auswirken.

Die Dissoziation eines Basenkomplexes in Abhängigkeit vom Molverhältnis wurde am 1,2-Dimethylallyl(chinolin)-Komplex untersucht. Zur Messung wurden bestimmte Molmengen Bis(allyl)-Komplex in Benzol gelöst und ansteigende Mengen Chinolin dazugegeben. Von den so hergestellten Proben bestimmte man bei 37°C osmometrisch die Durchschnitts-Molmassen aller gelösten Teilchen.
In Abb. 31 sind die gefundenen Molmassen in Abhängigkeit vom Verhältnis Chinolin/Bis(allyl)-Komplex aufgetragen. Um die vom Konzentrationsverhältnis abhängige Dissoziation zu erhalten, ist es notwendig, die theoretischen Durchschnitts-Molmassen für den vollständig dissoziierten und den undissoziierten Basenkomplex zu errechnen. Bei vollständiger Dissoziation bleibt im Sinne von Gleichung (8) jegliche Reaktion aus (Abb. 31 untere Kurve A); im Fall völlig fehlender Dissoziation findet vollständige Umsetzung statt (Abb. 31 obere Kurve B).
(Zur Berechnung der theoretischen Molmassen siehe Experimenteller Teil.)

$$(a + c/2) \cdot \text{Allylkomplex} + (b + c) \cdot \text{Chinolin} \longrightarrow \qquad \text{Gl. (8)}$$

$$a \cdot \text{Allylkomplex} + c \cdot \text{Chinolinkomplex} + b \cdot \text{Chinolin}$$

(a, b und c sind Molzahlen)

Die Dissoziation ϑ des Chinolinkomplexes in % (Abb. 32) erhält man für das jeweilige Molverhältnis Chinolin/Bis(allyl)-Komplex nach Gleichung (9):

$$\vartheta = \frac{MM_{undiss} - MM_{exp}}{MM_{undiss} - MM_{diss}} \cdot 100 \; [\%] \qquad \text{Gl. (9)}$$

Der Einfluß, der von zugefügter Base auf das NMR-Spektrum eines gelösten Basenkomplexes ausgeübt wird, hängt vom Verhältnis der NMR-Meßtemperatur T zur Koaleszenztemperatur T_K des Basenkomplexes ab. Ist $T > T_K$, so tritt der auf S. 73 beschriebene Fall ein: Das NMR-Spektrum ist annähernd identisch mit dem des entsprechenden Bis(allyl)-Komplexes und wird durch die zugefügte Base kaum beeinflußt.

Beispiel: Bis(1,2-dimethylallyl)-Komplex und Pyridin

$T = +40°C$ ($CDCl_3$), $T_K = -60°C$ (Tab. 11)

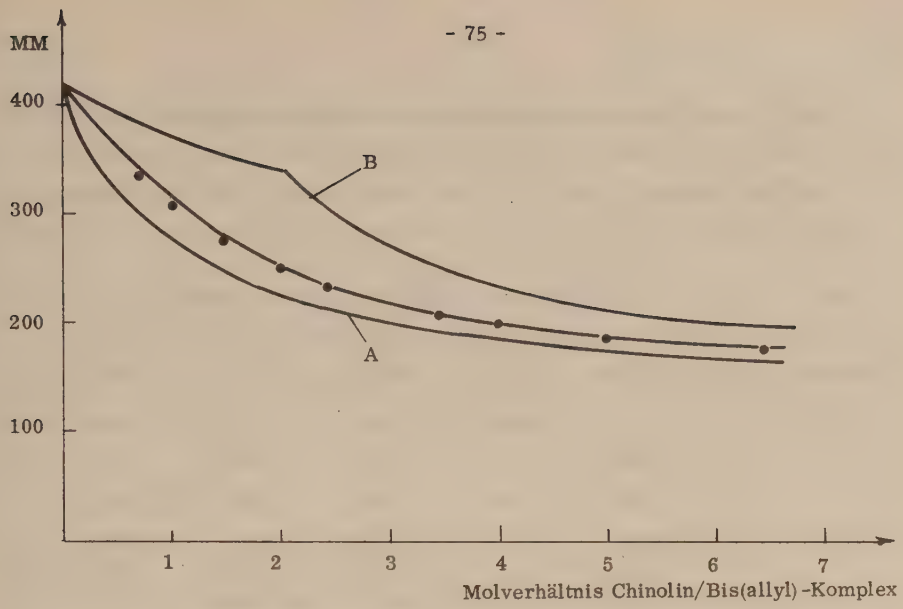


Abb. 31 Gemittelte Molmasse des 1,2-Dimethylallyl(chinolin)PdCl-Komplexes in Abhängigkeit vom Verhältnis Chinolin/Bis(allyl)-Komplex (experimentelle und berechnete Molmassen)

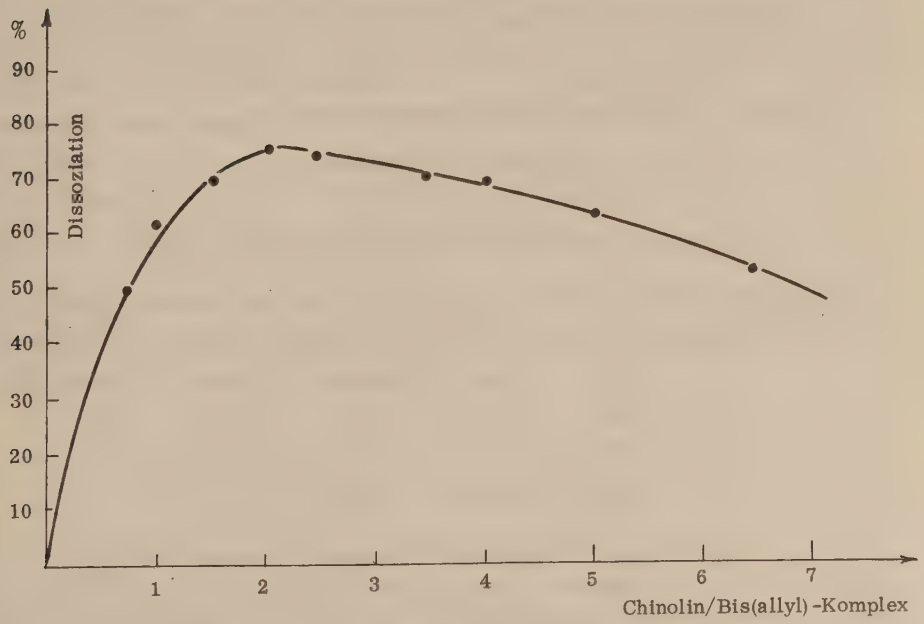
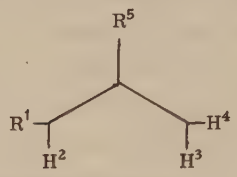


Abb. 32 Dissoziation des 1,2-Dimethylallyl(chinolin)-Komplexes in Abhängigkeit vom Verhältnis Chinolin/Bis(allyl)-Komplex

Tab. 11 NMR-Signale des 1,2-Dimethylallyl-Liganden + Pyridin



($R^1 = R^5 = CH_3$)

Py/Bis(allyl)-K.	R^1	H^2	H^3	H^4	R^5
0	8,75d	6,27q	7,30s	6,27s	7,93s
1	8,70d	6,24q	7,21s	6,29s	7,91s
2	8,65d	6,22q	7,13s	6,28s	7,90s
3	8,65d	6,23q	7,13s	6,29s	7,90s
4	8,65d	6,23q	7,13s	6,29s	7,91s

Ist $T \sim T_K$, so wird durch zugefügte Base das Gleichgewicht zum Basenkomplex verschoben; dies äußert sich in einer entsprechenden Signalverschiebung.

Beispiel: Bis(1,2-dimethylallyl)-Komplex und Acridin

$$T = +40^0C\ (CDCl_3),\ T_K = +45^0C$$

Tab. 12 NMR-Signale des 1,2-Dimethylallyl-Liganden + Acridin

Acr/Bis(allyl)-K.	R^1	H^2	H^3	H^4	R^5
0	8,75d	6,27q	7,30s	6,27s	7,93s
1	8,83b	6,19q	7,23s	6,25s	7,87s
2	8,81b	6,11b	7,15s	6,25b	7,77s
3	8,36b/ 9,62b	~6,10b	7,04b/ 7,32b	6,02b/ 6,70b	7,80s
4	8,36b/ 9,65b	~6,10b	7,02b/ 7,35b	5,97b/ 6,73b	7,83s

Ein Nebenergebnis dieser Tabelle: Die bei der stöchiometrischen Zusammensetzung des Basenkomplexes noch beobachtete Koaleszenz macht bereits beim Verhältnis 3 : 1 einer deutlichen Aufspaltung der Signale, die der cis- und trans-Form zugehören, Platz, d.h. überschüssige Base verlangsamt die Übergänge im cis/trans-Gleichgewicht.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Basenkomplexe bei ihrer Koaleszenztemperatur teilweise dissoziiert sind. Mit steigender Temperatur nimmt die Dissoziation zu bis schließlich Bis(allyl)-Komplex und Base in Lösung völlig "frei" vorliegen.

2.3.3 π,σ-Übergänge

Erhöht man die Temperatur einer Basenkomplexlösung, so erkennt man im NMR-Spektrum eine Verbreiterung von Signalen, die im allgemeinen bei ca. 120°C einsetzt. Wir untersuchten das Verhalten des Pyridin-, 3-Picolin- und Chinolinkomplexes der 2-Methylallyl-Reihe in o-Dichlorbenzol: Pyridin- und 3-Picolinkomplex zeigen zwar eine geringe Verbreiterung der Protonensignale, sie zersetzen sich aber, sobald die Temperatur weiter erhöht wird. Nur beim Chinolinkomplex, der bis 165°C stabil ist, kann bei 140°C die Koaleszenz der syn- und anti-Protonen beobachtet werden; bei 165°C sind die Signale von syn- und anti-Protonen zu einem einzigen Signal verschmolzen. Die Resonanz der 2-Methylgruppe bleibt während der Messungen unverändert. Kühlt man die erhitzte Probe wieder auf 40°C, dann treten wieder wie vorher getrennte Signale für syn- und anti-Protonen auf (S. 41).

Das dynamische Verhalten dieses Komplexes weist auf einen π,σ-Übergang hin. Analog zu Grignard-Verbindungen (56) kann ein Gleichgewicht zwischen σ-gebundenen Allyl(Basen)-Komplexen wie folgt formuliert werden:

$$CH_2 = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - CH_2 - PdCl(B) \rightleftharpoons PdCl(B) - CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH_2 \qquad \text{Gl. (10)}$$

Gegen die Annahme eines solchen Gleichgewichts spricht das Verhalten, daß - wie wir nachgewiesen haben - die bei tiefer Temperatur vorliegenden einkernigen Allyl(Basen)-Komplexe bei Normaltemperatur ein Stadium vollständigen Übergangs in Bis(allyl)-Komplexe durchlaufen.

Obwohl bei allen von uns hergestellten Bis(allyl)-Komplexen, wenn sie ohne Base auf

hohe Temperaturen gebracht werden, im NMR-Spektrum keine Hinweise auf π, σ-Übergänge zu erkennen sind (alle Allylkomplexe zersetzten sich bereits bei Temperaturen über 100^0C), sind wir zur Annahme gezwungen, daß bei weiterer Temperatursteigerung dieser Komplextyp grundsätzlich die Neigung besitzt, eine σ-gebundene Spezies zu bilden. Alexander und Mitarbeiter (48) haben diese Fähigkeit am Beispiel des (sterisch belasteten) 1-Isopropylally-PdCl-Komplexes bereits früher festgestellt. Besizten die Allylkomplexe wie in unseren Fällen aber nur Methylgruppen oder Wasserstoffatome als Substituenten, dann ist die σ-gebundene Spezies zu instabil, als daß sie zu beobachten wäre; der Komplex zersetzt sich sehr rasch. Eine in der Allylkomplexlösung anwesende Base vermag jedoch die σ-gebundene Spezies zu stabilisieren, wie es die Anwesenheit von Chinolin in der 2-Methylallyl-Komplexlösung zeigt. Der 1. Schritt im π, σ-Übergang des Allylkomplexes ist somit vermutlich die Spaltung einer π-Bindung, die unabhängig von einer eventuell anwesenden Base eintritt.

Die vorhandene Base stabilisiert die entstandene σ-gebundene Zwischenstufe und ermöglicht das sich anschließende Gleichgewicht (Abb. 33), das im NMR-Spektrum zu beobachten ist.

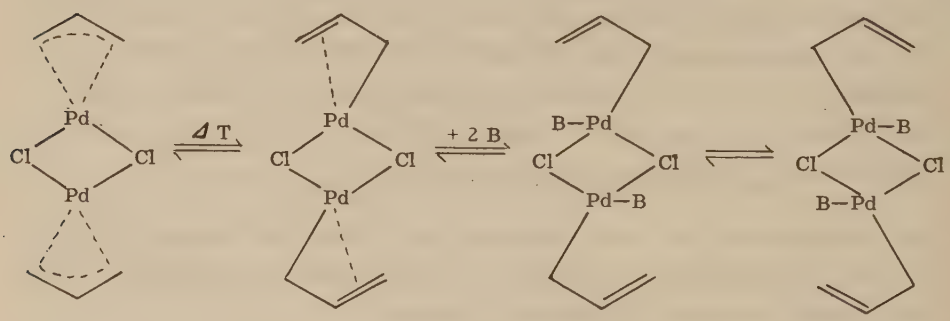


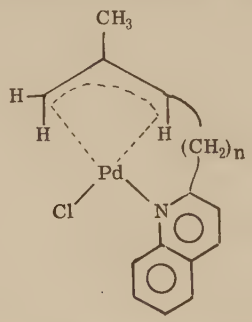
Abb. 33 Gleichgewichte bei hoher Temperatur

Faller und Mattina (91), die den π, σ-Übergang an ähnlichen Komplexen untersuchten, haben festgestellt, daß die Komplexkonzentration oder ein Aminüberschuß keinen Einfluß auf die Kinetik dieser Reaktion besitzen. Ihr Ergebnis macht wahrscheinlich, daß der π, σ-Übergang der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Die unterschiedlichen Stabilisierungsfähigkeiten von Pyridin, 3-Picolin und Chinolin haben nach unserer Ansicht ihre Ursache in der unterschiedlichen Nukleophilie dieser Basen (siehe Tab. 10, S. 72).
Demnach wäre zu erwarten, daß Basen mit einer größeren Nukleophilie als Chinolin eine noch stärkere Stabilisierungsfähigkeit besitzen. Dies ist tatsächlich der Fall, wie Hochtemperaturmessungen mit Acridin, 2,6-Lutidin und 2,4,6-Collidin zeigten. Der Unterschied zwischen Chinolin und den stärker nukleophilen Heterocyclen (vgl. Tab. 10) besteht darin, daß die Koaleszenztemperaturen ihrer Systeme mit Bis[(2-methylallyl)-PdCl] ca. 150°C betragen, also um 10°C höher liegen als bei Chinolin. Eine höhere Koaleszenztemperatur weist auf eine langsamere rückläufige Gleichgewichtseinstellung und damit auf eine größere Stabilisierung der σ-Spezies hin.

2.4 Verbrückte Allyl-PdCl-Basenkomplexe

Bei der Spaltung eines dimeren Allylkomplexes durch eine Base entstehen zwei monomere Basenkomplexisomere, die in Lösung in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht stehen. Im NMR-Spektrum treten bei tiefen Temperaturen Aufspaltungen der Allylresonanzen in Erscheinung, deren Ursache die cis- oder trans-Anordnung der Base zu einem bestimmten Allylende und der von der Base ausgehende trans-influence ist (vgl. S. 25 - S. 27). Um die Zuordnung der Isomerensignale abzusichern, wäre es wünschenswert, die Komplexisomeren in Lösung getrennt untersuchen zu können. Dies hat sich als unmöglich erwiesen (S. 65). Wir haben deshalb den Versuch unternommen, Basenkomplexe zu synthetisieren, in denen die an das Palladiumatom gebundene Base durch eine Kohlenwasserstoffbrücke zur Allylgruppe in ihrer cis-Position fixiert ist (XXVII), um damit eine Bestätigung unserer Zuordnung der NMR-Resonanzen zu erhalten. Als Ligand wählten wir Chinolin, von dem aus eine in 2-Stellung ansetzende Methylenbrücke zum cis- syn-ständigen Allylende führen sollte.



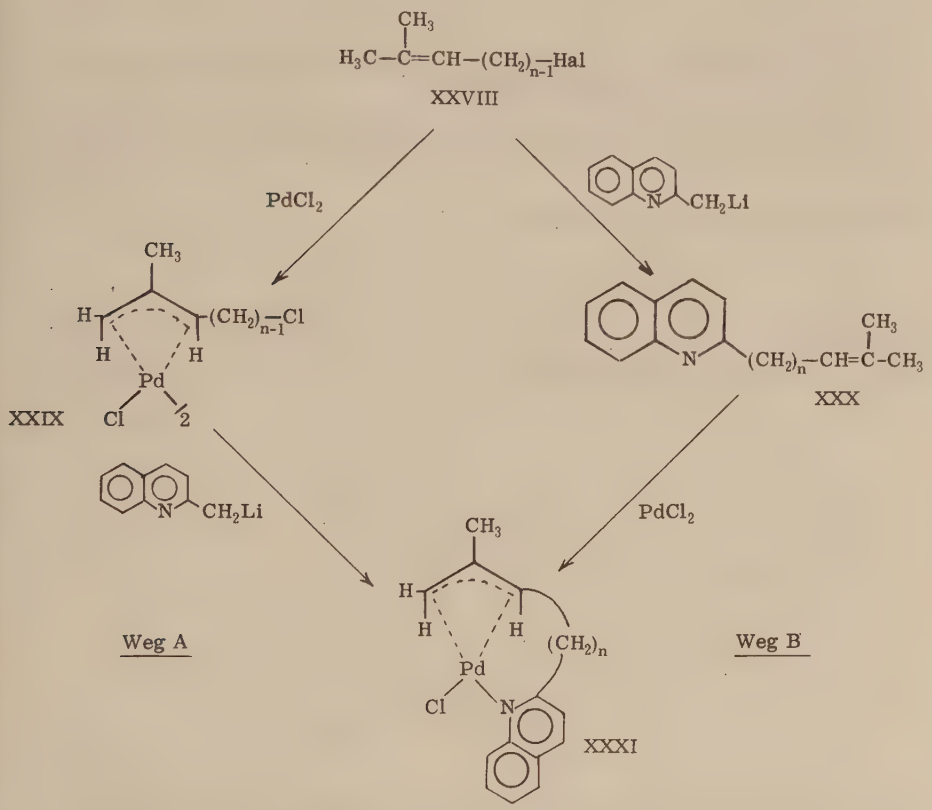
XXVII

Aus Molekülmodellen (61) geht hervor, daß ein relativ spannungsfreies Molekül für n = 2 oder 3 (orthogonale Stellung der Base vorausgesetzt) zu erwarten ist. Für n = 1 ist nur die coplanare Stellung der Base möglich; das Modell weist trotzdem eine erhebliche Spannung auf.

Bei n = 4 treten ebenfalls - wenn auch in geringerem Maße - Spannungen auf; zusätzlich kommen dabei noch Methylengruppen sehr nahe an das Palladiumatom zu stehen. Trotz dieser Bedenken untersuchten wir die Synthesemöglichkeiten für solche "Brückenkomplexe" mit n = 1-4.

2.4.1 Darstellung

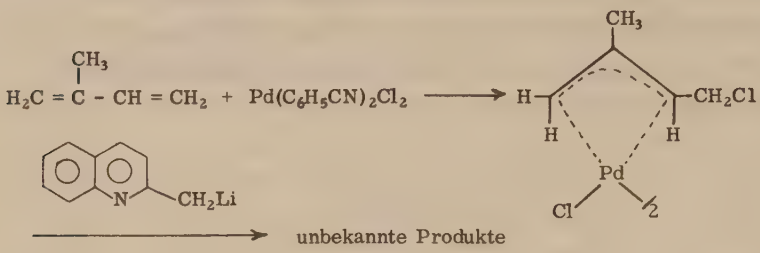
Die Darstellung eines verbrückten Allyl(chinolin)palladiumchlorid-Komplexes erschien auf zwei verschiedenen Wegen möglich. Beide gehen von einem Halogenolefin aus. Im Weg A wird zuerst aus ihm der Halogenalkyl-allyl-Komplex XXIX dargestellt und dieser mit Chinaldyllithium umgesetzt. Der Weg B besteht in der Umsetzung des zuerst hergestellten 2-Alkenyl-chinolins XXX mit $PdCl_2$.



Wir testeten die beiden Reaktionswege für n = 2, da uns in diesem Fall das Gelingen der Synthese am aussichtsreichsten erschien.

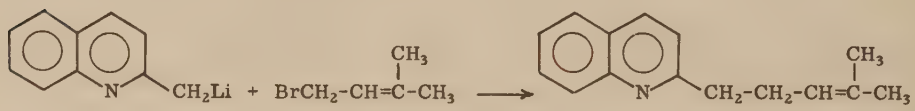
Die Herstellung des bereits beschriebenen Bis[(1-Chlormethylen-2-methylallyl)PdCl]-Komplexes (XXIX, n = 2) gelang aus Bisbenzonitril-$PdCl_2$ und Isopren in guter Ausbeute und Reinheit (7, 142). Die Umsetzung mit Chinaldyllithium scheiterte jedoch an

der Unlöslichkeit des chlorierten Allylkomplexes in geeigneten Lösungsmitteln. Versuche, die Reaktion in heterogener Phase durchzuführen, lieferten pulvrige, uneinheitliche und unlösliche, Pd-haltige Produkte:

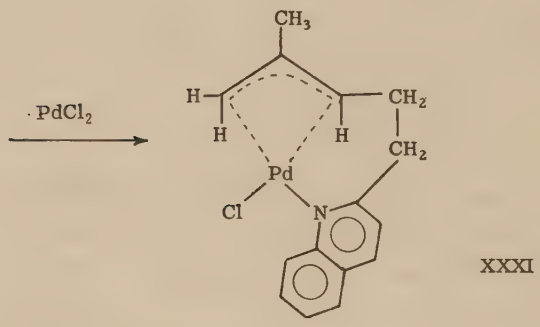


Nach dieser Erfahrung wurden weitere Versuche nach diesem Verfahren eingestellt.

Der Weg B führte sehr rasch zum Erfolg:



XXX

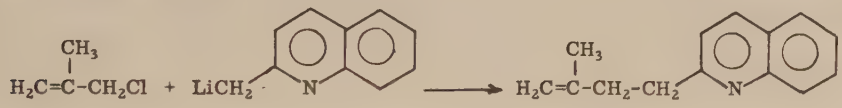


XXXI

Das Zwischenprodukt 1-Chinolyl-4-methyl-penten-(3) (XXX, n = 2) wurde mit 42% Ausbeute nach einem Analogieverfahren hergestellt (143, 144) und NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Umsetzung des bifunktionellen Komplexliganden mit $PdCl_2$ in 70proz. Essigsäure lieferte in 37% Ausbeute das gewünschte Produkt, das durch NMR-Spektrum, C, H, N-Analyse und Molmassebestimmung identifiziert wurde.

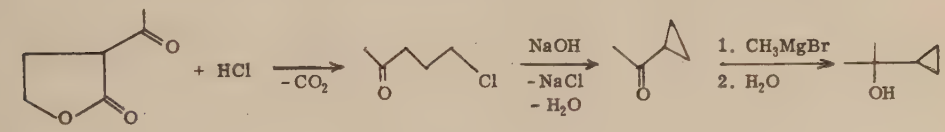
Da sich damit der Reaktionsweg B als gangbar erwies, versuchten wir auch die Brückenkomplexe mit n = 1, 3 und 4 nach dieser Methode zu synthetisieren.
Als Zwischenprodukte für die Umsetzung mit $PdCl_2$ stellten wir 1-Chinolyl-3-methyl-buten-(3), 1-Chinolyl-5-methyl-hexen-(4) und 1-Chinolyl-6-methyl-hepten-(5) her:

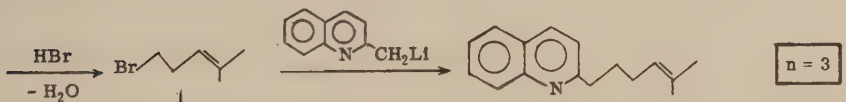
n = 1: (Lit.: 143, 144)

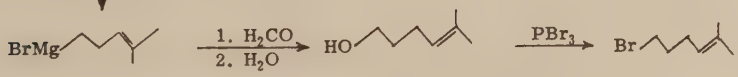


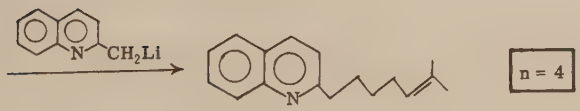
Die Lage der Doppelbindung in diesem Chinolylolefin (in 1,2-Stellung) gegenüber der gelungenen Synthese (in 2,3-Stellung) gibt nach allem, was man über die Bildung der Allylkomplexe aus methylverzweigten Olefinen weiß (34), zu ernsten Bedenken keinen Anlaß.

n = 3 und 4: (Lit.: analog 145, 146, 144, 143)









Die Umsetzung der drei vorstehenden, bifunktionellen Komplexliganden (n = 1, 3, 4) mit $PdCl_2$ ergab in allen drei Fällen amorphe, Pd-haltige Produkte, die in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich oder schwerlöslich waren. Die Analyse der Produkte (C, H, N-Analyse, NMR-Spektren) ergab keine Anhaltspunkte, daß sich die gewünschten Komplexe gebildet hatten. Es ist anzunehmen, daß sterische Gründe die Bildung dieser Verbindungen verhindern.

2.4.2 NMR-Spektrum

Das bei 40°C in $CDCl_3$ aufgenommene NMR-Spektrum des Komplexes XXXI zeigt folgende Signale (Abb. 34):

Im Bereich von 2-3 τ treten die Signale der aromatischen Ringprotonen auf (Intensität 6), bei 5,92 und 6,90 τ die Singuletts der allylischen Protonen an C(1) (Int. je 1), bei 7,87 τ das Singulett der Methylgruppe an C(2) (Int. 3), sowie im Bereich von

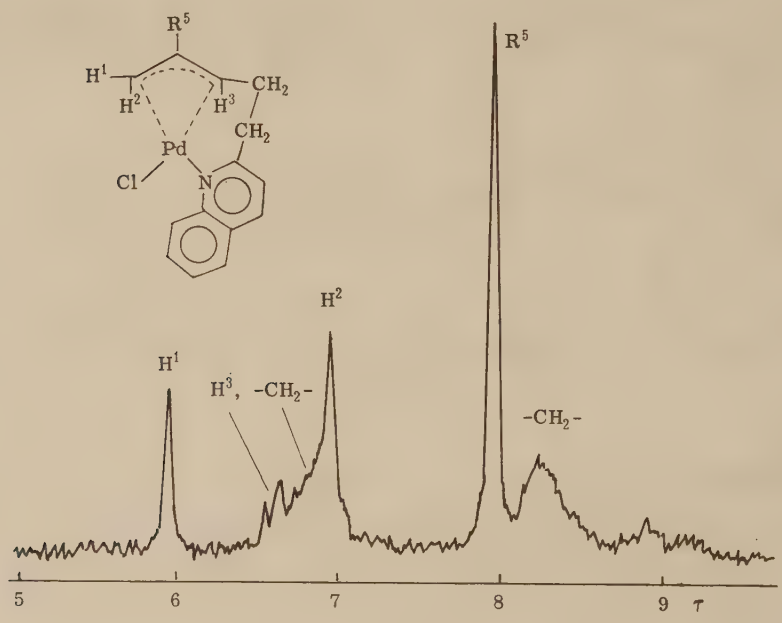


Abb. 34 NMR-Spektrum von XXXI

6,5-7 τ und 8-8,5 τ zwei Multipletts, die die Signale des allylischen Protons an C(3) und der beiden Methylengruppen in der Brücke enthalten (Int. 3 bzw. 2).
Mit ihm muß das Tieftemperaturspektrum (-60°C) des 1,2-Dimethylallyl(chinolin)-Komplexes verglichen werden:

Tab. 13 NMR-Signale des 1,2-Dimethylallyl(chinolin)-Komplexes verglichen mit den Signalen von XXXI

	H^1	H^2	H^3	R^5	
Brückenkomplex XXXI	5,92	6,90	6,65	7,87	(+ 40°C)
cis-Chinolinkomplex	5,92	6,97		7,67	(- 60°C)
trans-Chinolinkomplex	6,20	7,09		7,67	

Die Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen der Signale der syn- und anti-Protonen im verbrückten Komplex XXXI mit den Signalen, die wir im 1,2-Dimethylallyl(chinolin)-Komplex dem cis-Isomeren zugeordnet haben, bestätigt eindeutig die von uns getroffene Zuordnung und beweist den trans-influence der Base.

Das NMR-Spektrum des Brückenkomplexes ändert sich - außer einer geringen Verschiebung aller Signale - nicht im Temperaturbereich von -60°C bis 140°C (Zersetzung). Dies entspricht genau den Erwartungen.

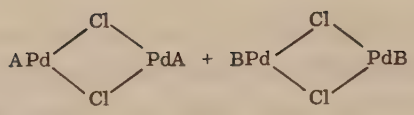
Der Komplex mit einer "Brücke" aus zwei Methylengruppen ist unseres Wissens bisher der einzige, der die sterischen Voraussetzungen zur dauerhaften Fixierung der Base am Palladiumatom besitzt.

2.5 "Gemischte" Bis(allyl)-Komplexe aus Basenkomplexen?

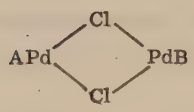
Die Auffindung des Gleichgewichts

$$\text{Bis(allyl)-Komplex} + 2 \text{ mol Base} \rightleftharpoons 2 \text{ mol Basenkomplex}$$

regte zu dem Versuch an, einen "gemischten" Allylkomplex herzustellen. M. McNiff (34), der die Bildung der Allylkomplexe aus Olefin und $PdCl_2$ genau untersucht hat, konnte nicht ausschließen, daß aus Olefinen, deren Konstitution die Möglichkeit zur Ausbildung isomerer Allylliganden (z.B. A und B) bietet, neben den "einheitlichen" Allylkomplexen

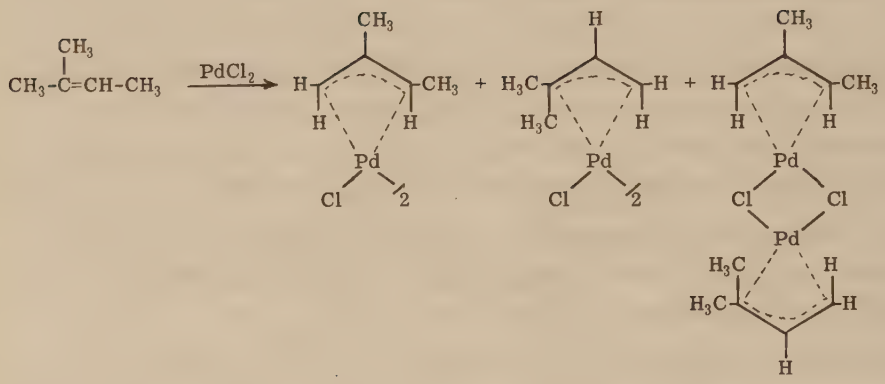


auch "Mischkomplexe"



entstehen.

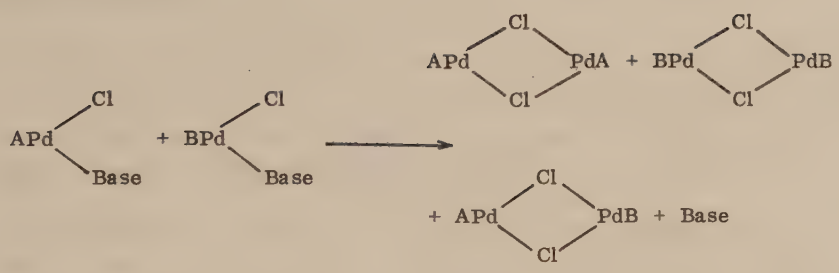
Beispiel:



Mischkomplex

Wir waren deshalb bestrebt, einen derartigen Mischkomplex gezielt herzustellen.

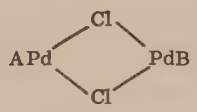
Gibt man abgekühlte Lösungen von zwei Basenkomplexen mit verschiedenen Allyl-Liganden zusammen, so tritt bei Temperaturerhöhung Dissoziation der Basenkomplexe ein. In der Lösung können sich nun verschiedene dimere Allylkomplexe bilden:



Nach dieser Methode sollte es möglich sein, systematisch zweikernige Allylkomplexe mit verschiedenen Allylgruppen herzustellen, wenn es gelingt, nach Entfernung der Base die entstandenen Komplexe zu trennen.

Ein derartiger Versuch mit 1,2,3-Trimethylallyl(pyridin)palladiumchlorid und 2-Methylallyl(pyridin)palladiumchlorid ist im experimentellen Teil beschrieben.

Den Versuch von McNiff, das entstandene Komplex-Gemisch durch fraktionierte Kristallisation zu trennen, brauchten wir nicht zu wiederholen, da schon ihm wegen des dabei stets verbleibenden untrennbaren Restes der Verdacht auf die Existenz des "Mischkomplexes" gekommen war.



Wir untersuchten deshalb, ob die Dünnschichtchromatographie zur Trennung besser geeignet sei. Trotz vieler Versuche können wir nur das unbefriedigende Ergebnis früherer Versuche in unserem Arbeitskreis bestätigen.

Zum Nachweis der drei Spezies im Gemisch ist die NMR-Spektroskopie ungeeignet, doch schien uns die Massenspektrographie Aussicht auf Erfolg zu bieten. Tatsächlich zeigt das in Abb. 35 wiedergegebene Spektrum drei Peakgruppen an, die in etwa der Palladiumisotopenverteilung entsprechen und den drei Spezies Bis(1,2,3-Trimethylallyl)-Komplex (Molmasse 450), Bis(2-Methylallyl)-Komplex (394) und dem "Mischkomplex" (422) zuzuordnen sind. Die weiteren Peakgruppen um 415, 387 und 380 m/e entsprechen wahrscheinlich den Fragmenten (450-Cl),(422-Cl) und(450-2 Cl).

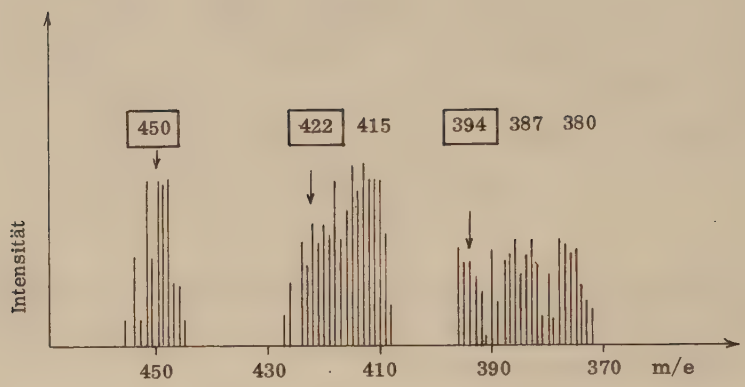


Abb. 35 Ausschnitt aus dem Massenspektrum des Allylkomplex-Gemisches, hergestellt aus den Basenkomplexen 1,2,3-Trimethylallyl(pyridin)- und 2-Methylallyl-(pyridin)-

Unsere Hoffnung aber, damit den Mischkomplex nachgewiesen zu haben, wurde durch den Kontrollversuch, bei dem wir eine frisch bereitete Lösung der beiden "Reinkomplexe" einsetzten, enttäuscht: Auch hier treten die drei gleichen Molekülpeaks, also auch der des Mischkomplexes, auf. Das gleiche Ergebnis hatte auch ein letzter Versuch, bei dem die beiden reinen Bis(allyl)-Komplexe getrennt und ohne Lösungsmittel, aber gleichzeitig, in die Ionisierungskammer des Massenspektrographen eingegeben wurden. Man muß also annehmen, daß sich der Mischkomplex auch im hochverdünnten, aber energiereichen Dampf der Ionisierungskammer zu bilden vermag.

Es gibt nach unserer Meinung keinen vernünftigen Grund, der die Bildung eines Mischkomplexes ausschließt, falls der Energieunterschied zwischen den beiden Allylliganden nicht zu groß ist; der Nachweis scheitert an der Unmöglichkeit der Identifizierung.

III. Zusammenfassung

1. Einkernige π-Allyl-palladiumchlorid-Komplexe mit heteroaromatischen Stickstoffbasen-Liganden lassen sich aus den zweikernigen Bis(allyl)palladiumchlorid-Verbindungen in einfacher Weise mit praktisch quantitativer Ausbeute als kristalline Substanzen von meist gelblicher Farbe gewinnen.

2. Die Kristallstruktur von Chloro(1-3-η-1,2-dimethylallyl)N-3-picolin-palladium(II) zeigt die Base 3-Picolin - abweichend von allen bisher untersuchten Pyridinkomplexen des Platins und Palladiums - in nahezu coplanarer Stellung zur Koordinationsebene des Metalls. Die Base nimmt die trans-Position zur C(1)-Methylgruppe des Allyl-Liganden ein. Die Abstände Pd-C_{Allyl} bzw. C-C (im Allyl) sind gleich lang. Die endständige Allyl-Methylgruppe ist in syn-Stellung zu derjenigen am zentralen Allyl-Kohlenstoffatom angeordnet. Die Ebene der 3 Allyl-Kohlenstoffatome bildet - wie üblich - einen Winkel von 111^0 mit der Koordinationsebene des Metalls.

3. Die monomeren Basenkomplexe zeigen in Lösung ein kompliziertes temperaturabhängiges Verhalten, das NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

   a) Tieftemperatur:

   Bei Basenkomplexen mit unsymmetrischen Allyl-Liganden ist eine sehr schnelle cis/trans-Isomerisierung der Base erkennbar; mögliche Mechanismen für diesen Platzwechsel der Base werden diskutiert.
   Cis- oder trans-Isomere sind in Lösung nicht für sich charakterisierbar. Erstmals gelang es, durch eine $(CH_2)_2$-Brücke zwischen Allyl-Ligand und Chinolin die Base in cis-Stellung zu fixieren, wodurch die Zuordnung der NMR-Signale eindeutig festgelegt werden kann. Unterschiedliche cis/trans-Verteilungen innerhalb der Komplexreihen sind auf sterische Wechselwirkungen zwischen Allylgruppe und Substituenten an der Base zurückzuführen. Ein elektronisches Modell (trans-influence), das auf einer coplanaren bzw. orthogonalen Anordnung des Pyridinringes relativ zur Pd-Koordinationsebene - durch sterische Effekte verursacht - basiert, wird diskutiert.

b) Normaltemperatur:

Das bei Tieftemperatur wahrscheinlich über den Dimer-Komplex verlaufende cis/trans-Gleichgewicht verschiebt sich bei Temperaturerhöhung in Richtung des Bis(allyl)-Komplexes und führt bei Normaltemperatur zu einer durch Molmassenbestimmungen nachgewiesenen, erheblichen Dissoziation des monomeren Basenkomplexes in Bis(allyl)-Verbindung und nicht gebundene Base. Die Koaleszenztemperaturen der NMR-Signale der cis- und trans-Isomeren, die in Beziehung zur Festigkeit der Pd-N-Bindung stehen, hängen von der Nukleophilie und nicht - wie bisher angenommen - von der Basizität der Basen ab.

c) Hochtemperatur:

Temperaturerhöhung führt zur völligen Dissoziation des Basenkomplexes, so daß bei ca. 120°C in Lösung Bis(allyl)-Komplex und "freie" Base vorliegen. Im NMR-Spektrum - nur die Basenkomplexe mit dem 2-Methylallyl-Liganden besitzen eine für Hochtemperaturmessungen ausreichende Stabilität - ist ein Übergang π-Allyl $\rightleftharpoons$ σ-Allyl und ein 1,3-σ-Allyl-Gleichgewicht erkennbar (Äquivalenz der endständigen Allylprotonen). Im Gleichgewicht befinden sich Bis(σ-allyl)PdCl-Spezies, die durch Koordination der Base an der durch die Trennung einer π-Bindung (Pd-C) freigewordenen Koordinationsstelle stabilisiert werden.

Vergleich
Phosphinkomplexe — Pyridinkomplexe

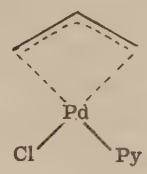
Bis(allyl)palladiumchlorid-Komplexe werden durch Phosphin oder Pyridin in isolierbare monomere Basenkomplexe gespalten.

Struktur

asymmetrischer Allyl-Ligand

starker trans-influence des Phosphins

symmetrischer Allyl-Ligand



kein trans-influence wirksam; Pyridinring coplanar zur Pd-Koordinationsebene

Verhalten in Lösung

bei tiefer Temperatur:

π, σ-Gleichgewicht im Monomerkomplex und Rotation um Pd-C-Bindung in der kurzlebigen σ-Spezies; keine cis/trans-Isomere beobachtet

cis/trans-Isomerie möglich:

1) durch direkten Basenaustausch (?)

2) über Bis(allyl)-Komplex

bei Normaltemperatur:

Monomer-Monomer-Gleichgewicht (Rotation um Pd-Allyl-Achse (Vrieze); rascher Phosphin-Austausch (Shaw)); bei 37°C keine Dissoziation des monomeren Phosphinkomplexes

Gleichgewicht Basenkomplex $\rightleftharpoons$ Bis(allyl)-Komplex mit steigender Temperatur nach rechts verschoben; bei 37°C starke Dissoziation des Basenkomplexes

bei Hochtemperatur:

σ-Allyl-Gleichgewicht des monomeren Phosphinkomplexes

Bis(allyl)-Komplex und "freie" Base; basestabilisiertes σ-Allyl-Gleichgewicht im zweikernigen Komplex

C. Experimenteller Teil

I. Vorbemerkungen

1. Physikalische Messungen

Die ^{1}H-NMR-Spektren [+] wurden mit einem Kernresonanz-Spektrometer Varian A 60 aufgenommen. Die Temperatureinstellung am Gerät erfolgte im Bereich $\leqslant 40^0$C durch Messung der relativen chemischen Verschiebung zwischen OH- und CH_3-Resonanz von Methanol, im Bereich $> 40^0$C in gleicher Weise mit Äthylenglykol (Fehler: 2^0C). Bei Temperaturen $< -60^0$C arbeitete man an einem Kernresonanz-Spektrometer Varian HA60-IL. An diesem Gerät wurden auch die Spektren für die kinetischen Untersuchungen gemessen; Temperatureinstellung mit einem Thermoelement (Fehler: 1^0C).

Osmometrische Molmassen wurden bei 37^0C mit Hilfe eines Mechrolab-Gerätes bestimmt. Zu kryoskopischen Molmassenbestimmungen diente ein Beckmann-Thermometer oder ein Thermistor, verbunden mit einem Temperatur-Meßgerät der Fa. Knauer, Oberursel. Die IR-Spektren wurden durchwegs an KBr-Preßlingen mit einem Perkin-Elmer-Infracord Modell 137 aufgenommen.

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein doppelfokusierendes Massenspektrometer AEI MS 902. Die Ionisierungsenergie betrug 70 eV (10^{-7} Torr). Einige "gemischte" Bis(allyl)-Komplexe wurden bei 12 eV ionisiert.

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden in Kapillaren ermittelt und sind nicht korrigiert; die meisten PdCl-Komplexe weisen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern ein Zersetzungsintervall auf, in dem sich die Verbindung langsam dunkel färbt.

2. Analysen

Die Elementaranalysen [+] ließen wir im mikroanalytischen Laboratorium unseres Instituts durchführen. Die Palladiumgehalte - bestimmt durch Wägung des Glührückstandes - streuen erfahrungsgemäß erheblich, so daß auf ihre Angabe verzichtet wurde.

[+] Fräulein K. Schifter danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren und die Bestimmungen der Molmassen, Herrn H. Schulz für die Ausführung der Analysen.

3. Ausgangsverbindungen

Zur Darstellung von wasserfreiem Palladiumchlorid diente die Vorschrift von H. Christ (155). Die eingesetzten Olefine und Basen wurden vor den Umsetzungen destilliert. Ihre Reinheit wurde in besonderen Fällen gaschromatographisch überprüft; im allgemeinen war eine NMR-spektroskopische Reinheitsprüfung ausreichend. Alle flüssigen Basen wurden über festem Kaliumhydroxid aufbewahrt.
Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Anlehnung an die Vorschriften von A. Weissberger und E.S. Proskauer (156) gereinigt und - soweit möglich - über Molekularsieben aufbewahrt.
Nicht käufliche, aber bereits beschriebene Verbindungen wurden nach den zitierten Literaturangaben hergestellt.

II. Darstellung der Verbindungen

1. [Di-μ-chloro-bis(1-3-η-2-methylallyl)-dipalladium]-Komplexe

Zur Darstellung der Bis(allyl)-Komplexe benützten wir die in der Arbeit von M. McNiff (34) beschriebene allgemeine Arbeitsvorschrift. Teilweise ersetzten wir die dort angegebene 50proz. Essigsäure durch 70proz. (s.S. 10). Statt in Rundkolben mit Intensivkühler führten wir alle Reaktionen in einem Glasautoklaven mit Innenrührung durch, um einen Verlust leicht flüchtiger Olefine zu verhindern. Die von McNiff angegebene Reaktionsdauer von 5 Stdn. (Reaktionstemperatur 85^{0}C) konnte so auf 25-120 Min. reduziert werden; bei längerer Reaktionszeit trat Zersetzung unter Pd-Abscheidung ein.

Die Schmelzpunkte entsprachen den in der Literatur (34) angegebenen Werten. Die experimentell bestimmten C,H-Analysenwerte deckten sich mit den berechneten. Alle Komplexsubstanzen wurden nach ihrer Darstellung bzw. vor ihrer Verarbeitung NMR-spektroskopisch auf Einheitlichkeit untersucht. Lagen Isomerengemische vor, so konnten die Komponenten mit der gleichen Methode identifiziert und zugeordnet werden.

Die Anreicherung des 1,1,2,3-Tetramethylallyl-PdCl-Komplexes im Gemisch mit 1-Äthyl-1,2-dimethylallyl-palladiumchlorid und 1,1-Dimethyl-2-äthylallyl-palladiumchlorid (S. 10) erfolgte durch Säulenchromatographie.

Lösungsmittel:	Benzol: CCl_4:AcOH = 100:100:1
Säulenlänge:	1,30 m
Füllhöhe:	1,00 m
Durchmesser:	2,5 cm
Füllung:	Kieselgel 60 (Merck); Korngröße 0,063-0,200 mm
Fließgeschwindigkeit:	50-60 Tropfen/Min.

Der Komplex konnte von ursprünglich 50% auf ca. 70% angereichert werden. Die Kristallisation des als Öl anfallenden Gemisches gelang jedoch nicht.

2. Di-μ-chloro-bis(1-3-η-1-methyl-3-deutero-allyl)-dipalladium

2.1 Deuterierung von 2-Hydroxy-butin-(3) (nach Schatenstein (158))

25 g wäßrige 2-Hydroxy-butin(3)-Lösung (Gehalt 45-50%; Merck) wurden mit Äther dreimal extrahiert. Zu 10 g isoliertem Butinol gab man 10 g 2proz. NaOD/D_2O-Lösung und ließ 2 Tage stehen. Nachdem das partiell deuterierte Butinol mit Äther aus der alkalischen Lösung isoliert worden war, wurde die Behandlung mit alkalischem D_2O noch zweimal wiederholt. Der Deuterierungsgrad lag nach dem dritten Austausch bei 92% (aus dem NMR-Spektrum bestimmt). Neben dem acetylenischen Wasserstoff war auch der der OH-Gruppe durch Deuterium ersetzt worden.

Ausbeute: 6,0 g (59%) $C_4H_4D_2O$
(Der Siedepunkt wurde nicht ermittelt).

2.2 Katalytische Hydrierung des Butinols nach Lindlar (159, 160)

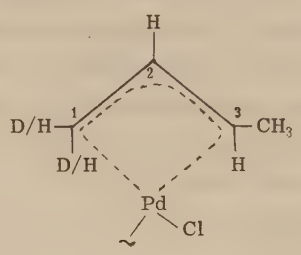
2,5 g (0,0347mol) 2-Deuteroxy-4-D-butin-(3) wurden in einen Zweihals-Rundkolben gegeben. Dazu gab man 0,3 g eines 5proz. Pd/$CaCO_3$-Katalysators (Fluka), in 60 ml trockenem Diäthyläther suspendiert. Bei 23^{0}C und 707 Torr wurde mit 0,907 Ltr. Wasserstoff hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und dem Abziehen des Äthers zeigte das NMR-Spektrum, daß in 87% stereospezifischer Reinheit 2-Deuteroxy-3,4-cis-H-4-D-buten-(3) vorlag. Das entstandene Butenol wurde ohne weitere Reinigung mit $PdCl_2$ umgesetzt.

2.3 Komplexierung des spezifisch deuterierten Allylalkohols mit $PdCl_2$

In Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß die Umsetzung mit Na_2PdCl_4 in Eisessig die besten Ausbeuten ergab.
1,06 g (5,64 mmol) $PdCl_2$, 0.66 g (11,29 mmol) NaCl und 0,81 g (11,25 mmol) Deutero-Butenol wurden in 250 ml Eisessig 25 Min. im Glasautoklaven bei 85°C gerührt. Die Aufarbeitung geschah analog der Aufarbeitung der Allylkomplexe aus Olefinen (34).

Ausbeute an gelbbraunem Rohprodukt: 0,75 g (67%)
Smp: 126-128°C (Zers.)
Nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol: 0,45 g (40%)
Smp. 133-134°C (Zers.)

Das NMR-Spektrum des deuterierten Allylkomplexes ließ erkennen, daß Deuterium sich am C(1)-Atom zu 54% in syn-Stellung, zu 46% in anti-Position befand (ermittelt durch Vergleich der Intensitäten des syn- und anti-Protons bei 6,17 τ und 7,22 τ mit dem unveränderten Signal des C(2)-Protons bei 4,75 τ).



3. Basenkomplexe

3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur Darstellung der Basenkomplexe wurden analysenreine, NMR-spektroskopisch einheitliche Bis(allyl)-Komplexe verwendet.
n mol Komplexverbindung wurden in Methylenchlorid gelöst (auch Benzol oder Chloroform können verwendet werden) und mit 2n mol Base versetzt (bei Pyridin 2,5n mol). Nach kurzem Rühren ließ man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur und Normaldruck verdunsten. Der meist in zäher, öliger Form anfallende Rückstand wurde mit gekühltem Diäthyläther zur Kristallisation gebracht. Den Niederschlag filtrierte man ab, wusch mehrmals mit Äther und trocknete anschließend im Wasserstrahlvakuum.

Tab. 14 Werte der C,H,N-Elementaranalysen der Basenkomplexe der 2-Methylallyl-palladiumchlorid-Reihe mit verschiedenen Basen

Base	Summenformel	Molmasse	Werte der C,H,N-Elementaranalysen [%]					
			C		H		N	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Pyridin	$C_9H_{12}PdClN$	276,1	39,16	38,87	4,38	4,30	5,07	5,24
Chinolin	$C_{13}H_{15}PdClN$	326,1	47,88	48,06	4,33	4,45	4,30	4,37
Acridin	$C_{17}H_{16}PdClN$	376,2	54,28	54,10	4,29	4,27	3,72	3,73
2-Picolin	$C_{10}H_{14}PdClN$	290,1	41,41	41,23	4,86	4,87	4,83	4,60
3-Picolin				41,16		4,72		4,67
4-Picolin				41,15		4,81		5,03
2,4-Lutidin	$C_{11}H_{16}PdClN$	304,1	43,45	43,55	5,30	5,30	4,61	4,49
2,5-Lutidin				43,30		5,34		4,62
2,6-Lutidin				43,40		5,23		4,50
3,4-Lutidin				43,39		5,21		4,56
3,5-Lutidin				43,51		5,32		4,58
2,4,6-Collidin	$C_{12}H_{18}PdClN$	318,1	45,31	45,26	5,70	5,78	4,40	4,48

Tab. 15 Werte der C,H,N-Elementaranalysen der Basenkomplexe der 1,2-Dimethylallyl-palladiumchlorid-Reihe mit verschiedenen Basen

Base	Summenformel	Molmasse	Werte der C,H,N-Elementaranalysen [%]					
			C		H		N	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Pyridin	$C_{10}H_{14}PdClN$	290,1	41,41	41,38	4,86	4,84	4,83	4,72
Chinolin	$C_{14}H_{16}PdClN$	340,1	49,43	49,33	4,74	4,77	4,11	4,00
Isochinolin				49,52		4,81		4,10
Chinaldin	$C_{15}H_{18}PdClN$	354,1	50,87	50,74	5,12	5,03	3,95	4,18
Acridin	$C_{18}H_{18}PdClN$	390,2	55,40	55,27	4,65	4,77	3,58	3,74
2-Picolin				43,50		5,35		4,37
3-Picolin	$C_{11}H_{16}PdClN$	304,1	43,45	43,55	5,30	5,36	4,61	4,43
4-Picolin				43,74		5,39		4,79
2,4-Lutidin				45,07		5,70		4,63
2,5-Lutidin				45,16		5,65		4,32
2,6-Lutidin	$C_{12}H_{18}PdClN$	318,1	45,31	45,39	5,70	5,70	4,40	4,72
3,4-Lutidin				45,26		5,68		4,37
3,5-Lutidin				45,29		5,58		4,23
2,4,6-Collidin	$C_{13}H_{20}PdClN$	332,1	47,01	47,18	6,07	6,13	4,22	4,21

Tab. 16 Werte der C,H,N-Elementaranalysen der Basenkomplexe der 1,1,2-Trimethylallyl-palladiumchlorid-Reihe mit verschiedenen Basen

Base	Summenformel	Molmasse	Werte der C,H,N-Elementaranalysen [%]					
			C		H		N	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Pyridin	$C_{11}H_{16}PdClN$	304,1	43,45	43,49	5,30	5,31	4,60	4,61
Chinolin	$C_{15}H_{18}PdClN$	354,1	50,87	51,15	5,12	5,06	3,95	4,16
Acridin	$C_{19}H_{20}PdClN$	404,2	56,46	56,73	4,99	5,00	3,47	3,52
2-Picolin	$C_{12}H_{18}PdClN$	318,1	45,31	45,03	5,70	5,61	4,40	4,36
3-Picolin				45,31		5,65		4,45
4-Picolin				45,37		5,68		4,42
2,4-Lutidin	$C_{13}H_{20}PdClN$	332,1	47,01	47,03	6,07	6,09	4,22	4,36
2,5-Lutidin				46,95		6,00		4,24
2,6-Lutidin				46,77		5,98		4,34
3,4-Lutidin				46,79		6,01		4,16
3,5-Lutidin				47,01		6,01		4,16
2,4,6-Collidin	$C_{14}H_{22}PdClN$	346,1	48,57	48,58	6,41	6,14	4,05	4,00

Tab. 17 Werte der C,H,N-Elementaranalysen der Basenkomplexe der 1,2,3-Trimethylallyl-palladiumchlorid-Reihe mit verschiedenen Basen

Base	Summenformel	Molmasse	Werte der C,H,N-Elementaranalysen					
			C		H		N	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Pyridin	$C_{11}H_{16}PdClN$	304,1	43,45	43,45	5,30	5,30	4,60	4,61
Chinolin	$C_{15}H_{18}PdClN$	354,1	50,87	50,91	5,12	5,11	3,95	3,94
Acridin	$C_{19}H_{20}PdClN$	404,2	56,46	56,68	4,99	4,98	3,47	3,47
2-Picolin	$C_{12}H_{18}PdClN$	318,1	45,31	45,34	5,70	5,72	4,40	4,32
3-Picolin				45,20		5,68		4,29
4-Picolin				44,99		5,59		4,18
2,4-Lutidin	$C_{13}H_{20}PdClN$	332,1	47,01	47,04	6,07	6,11	4,22	4,19
2,5-Lutidin				47,09		5,89		4,31
2,6-Lutidin				47,22		5,94		4,14
3,4-Lutidin				46,96		6,10		4,16
3,5-Lutidin				46,79		6,22		4,11
2,4,6-Collidin	$C_{14}H_{22}PdClN$	346,1	48,57	48,66	6,41	6,51	4,05	4,12

Lag die Substanz noch nicht in ausreichender Reinheit vor, so wurde Diäthyläther zum Umkristallisieren verwendet.
Ausbeuten, Schmelzpunkte und Farbe der Verbindungen sind in Tab. 5, S. 30 zusammengestellt.

4. "Verbrückte" Basenkomplexe

4.1 Chloro[chinolin-2-(4'-methyl-pentenyl)-N,3'-5'-η]palladium (XXXI)

a) 1-Brom-3-methyl-buten-(2) (Staudinger (161))

Ansatz: 50 g (0,73 mol) Isopren
150 g 40proz. Lösung von HBr in Eisessig (≙ 0,75 mol HBr)

Zu dem mit Eis-Kochsalz gekühlten Isopren ließ man die HBr/Eisessig-Lösung zutropfen und stellte die Mischung für 2 Tage in den Kühlschrank (-6°C). Die gelbbraun gefärbte Lösung wurde in Eiswasser geschüttet, die organische Phase isoliert und über $CaCl_2$ getrocknet. Zweimalige Destillation ergab eine farblose, klare Flüssigkeit vom Siedepunkt 50-51°C/40 Torr. (Lit.: 26-33°C/12 Torr).

Ausbeute: 57,8 g (54%) (Lit.: 74%)

C_5H_9Br (149,0)	Ber.	C	40,30	H	6,09
	Gef.	C	40,50	H	6,12

Das NMR-Spektrum enthält ein Singulett bei 8,30 τ, ein Dublett bei 6,08 τ und ein Triplett bei 4,55 τ im Verhältnis 6:2:1, entsprechend 2 CH_3, 1 CH_2 und 1 CH.

b) Di-μ-chloro-bis[1-3-η-(2-methyl-butenyl)dipalladium (XXIX)

Ansatz: 3,0 g (17 mmol) $PdCl_2$
4,9 g (120 mmol) NaOH
5,0 g (33 mmol) 1-Brom-3-methyl-buten-(2)
250 ml 70proz. Essigsäure

$PdCl_2$ wurde in der mit NaOH versetzten Essigsäure 1 Stde. bei 80°C und über Nacht bei RT gerührt. Die Lösung erwärmte man dann im Autoklaven auf 50°C. Bei Zugabe des Olefins färbte sich die rotbraune Lösung sofort dunkelrot. Man rührte noch 15 Min.

bei 85°C und arbeitete wie üblich auf. 2,3 g gelbe Kristalle (47%), die wegen ihrer Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht gereinigt werden konnten.
Smp. des Rohproduktes: 110°C (Zers.)

c) Die gleiche Verbindung kann auch direkt aus Isopren und Bisbenzonitril-dichloro-palladium dargestellt werden (7, 142).

Ansatz: 7,0 g (18,3 mmol) $Pd(C_6H_5CN)_2Cl_2$
50 ml Isopren
100 ml Benzol

Der Benzonitril-Komplex wurde in 100 ml Benzol gelöst, die orange-rot gefärbte Lösung filtriert und das Filtrat solange mit Isopren versetzt, bis keine Farbveränderung mehr auftrat. Es bildete sich ein hellgelber Niederschlag, der sich bei Zugabe von Petroläther verstärkte. Er wurde abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 3,5 g (78%)
Smp.: 120-125°C (Zers.)

Die Verbindung war in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich.

$C_{10}H_{16}Pd_2Cl_2$ (490,9)	Ber.	C	24,49	H	3,28
	Gef.	C	24,83	H	3,31

Wegen der Unlöslichkeit dieser Substanz waren alle weiteren Versuche zur Überführung in XXXI erfolglos.

d) 1-Chinolyl-4-methyl-penten-(3) (XXX)

Die Darstellung von Chinaldyllithium geschah nach dem Verfahren von K. Ziegler und H. Zeiser (163) aus Phenyllithium, das nach H. Gilman (164) hergestellt worden war.

Die Synthese von XXX folgte einer Vorschrift für die Darstellung von 2-Pyridyl-4-buten-(1) von C. Troyanowsky (143).

Ansatz: 3,5 g (0,5 mol) Lithium
39,0 g (0,25 mol) Brombenzol
35,8 g (0,25 mol) Chinaldin, frisch dest.
37,3 g (0,25 mol) 1-Brom-3-methyl-buten-(2) (s.S. 101)
Diäthyläther als Lösungsmittel

Zu dem in einem 1-Ltr.-Dreihalskolben in 250 ml Äther gelöst vorliegenden Chinaldyllithium wurde das Bromolefin - in 250 ml Äther - tropfenweise zugegeben, wobei sich die Lösung von rot nach gelb färbte. Mit angesäuertem Eis wurden Reste von lithiumorganischen Verbindungen zerstört. Nach dem Alkalisieren mit Soda trennte man die Ätherphase ab und extrahierte die wäßrige Phase mehrfach mit Äther. Die vereinigten Ätherfraktionen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Destillation des Rückstands der Ätherlösung unter Ölpumpenvakuum lieferte nach einem Vorlauf von wenigen ml Chinolin bei 112-115°C/0,2 Torr 22,3 g (42%) Produkt als klare gelbe Flüssigkeit.

Das NMR-Spektrum zeigte zwei scharfe Singuletts bei 8,5 τ, zwei sich teilweise überlagernde Multipletts bei ca. 7,4 τ, ein Triplett bei 4,9 τ und ein Multiplett bei ca. 3 τ im Intensitätsverhältnis 3 : 3 : 4 : 1 : 6 und ist in dieser Reihenfolge den beiden Methylgruppen an der Doppelbindung, den beiden Methylengruppen, dem Methinproton und den aromatischen Protonen zuzuordnen.
Dem Spektrum zufolge war die Substanz chinaldinfrei.

e) Chloro[chinolin-2-(4'-methyl-pentenyl)-N,3'-5'-η]palladium (XXXI)

Wir untersuchten die Umsetzung in Essigsäure unterschiedlicher Konzentrationen und mit verschiedenen Zusätzen. In allen Fällen wurde das Olefin bei etwa 35°C zur $PdCl_2$-Lösung im Autoklaven zugegeben. Sofort bei der Zugabe des Olefins trübte sich die Lösung und nahm eine grün-braune Färbung an, die sich im Verlauf der Reaktion nicht mehr wesentlich änderte. Nach der Umsetzung wurde von ausgefallenem Palladium abfiltriert und die Lösung wie üblich aufgearbeitet. In der nachfolgenden Tabelle sind Reaktionsbedingungen und Resultate der Umsetzungen zusammengefaßt; anschließend finden sich die Angaben zu den einzelnen Ansätzen.

Tab. 18 Reaktionsbedingungen und Resultate der Umsetzungen von XXX mit $PdCl_2$

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Zusätze	Zeit [Min]	Temp. [°C]	ausgefall. Pd^0	Ausbeute Komplex
(i)	70proz. Essigsäure	NaOAc, NaCl	30	85	62 %	37 %
(ii)	" "	" "	20	85	62 %	34 %
(iii)	" "	" "	15	35	21 %	-
(iv)	Eisessig	" "	15	70	62 %	-
(v)	50proz. Essigsäure	" "	20	85	62 %	32 %
(vi)	" "	NaOH	20	80	70 %	-

(i) Ansatz: 0,80 g (4,5 mmol) $PdCl_2$
0,53 g (9,0 mmol) NaCl
0,74 g (9,0 mmol) NaOAc
1,40 g (6,6 mmol) Olefin
250 ml 70proz. Essigsäure

(ii) doppelter Ansatz wie (i)

(iii) Ansatz wie (i)

(iv) Ansatz wie (i), jedoch 250 ml Eisessig

(v) Ansatz wie (i), jedoch 250 ml 50proz. Essigsäure

(vi) Ansatz: 2,2 g (12,5 mmol) $PdCl_2$
1,75 g (44 mmol) NaOH
3,7 g (17,5 mmol) Olefin
250 ml 50proz. Essigsäure

In den Fällen, wo der verbrückte Basenkomplex als Produkt erhalten wurde, trat den NMR-Spektren zufolge (s.S. 84) keine wesentliche Verunreinigung durch Nebenprodukte auf.

Das ockerfarbene Rohprodukt konnte aus Äthanol umkristallisiert werden. Die reine Verbindung schmilzt bei 148-150°C, jedoch tritt bereits ab 110°C Zersetzung unter Dunkelfärbung ein.

$C_{15}H_{16}PdClN$ (352,2)	Ber.	C	51,16	H	4,58	N	3,98
	Gef.	C	51,18	H	4,81	N	4,00

Molmassenbestimmung (Mechrolab; 37°C): 373

III. Untersuchung der Basenkomplexe

1. Röntgenstrukturanalyse von Chloro-(1-3-η-1,2-dimethylallyl)-N-3-picolinpalladium (XXVI)

1.1 Züchtung der Einkristalle

Die Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden nach der Verdampfungsmethode hergestellt. Fein verriebene Substanz wurde in siedendem Äther gelöst und die Lösung in einen Enghals-Erlenmeyerkolben filtriert. Den Äther ließ man über Nacht aus dem offenen Kolben verdunsten. War das ganze Lösungsmittel verdunstet, so befanden sich auf dem Gefäßboden prismenförmige Kristalle von 0,7-1,5 mm Länge und 0,2-0,4 mm Breite bzw. Höhe. Die Kristalle zersetzten sich in 3-4 Wochen unter Palladiumabscheidung. Bei Aufbewahrung im Dunkeln bei -20°C waren die Kristalle mehrere Monate haltbar.

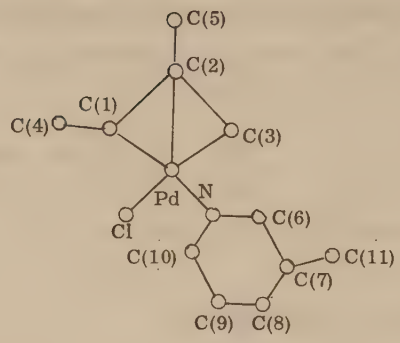
1.2 Dichte

Die Dichte wurde in einem 1 ml Pyknometer mit n-Heptan als Meßflüssigkeit bei 25°C bestimmt.

Mittelwert aus 5 Messungen: $d_{exp} = 1{,}65 \pm 0{,}03\ g/cm^3$

1.3 Werte - Tabellen

Tab. 19 Atomparameter



XXVI

Atom	x	y	z
Pd	-0.0141(1)	0.8700(1)	0.5790(1)
Cl	0.2785(3)	0.9566(2)	0.7389(2)
N	-0.1876(10)	0.0303(6)	0.5529(6)
C(1)	0.1152(12)	0.7041(8)	0.5704(7)
C(2)	-0.0773(12)	0.6730(8)	0.5217(7)
C(3)	-0.2211(11)	0.7589(9)	0.4383(7)
C(4)	0.2865(13)	0.6370(10)	0.6700(8)
C(5)	-0.1201(15)	0.5706(9)	0.5685(9)
C(6)	-0.3605(12)	0.0531(8)	0.4548(7)
C(7)	-0.4772(13)	0.1594(9)	0.4346(8)
C(8)	-0.4044(14)	0.2429(10)	0.5211(10)
C(9)	-0.2246(16)	0.2192(10)	0.6221(9)
C(10)	-0.1146(14)	0.1109(9)	0.6363(8)
C(11)	-0.6685(13)	0.1839(10)	0.3250(9)

Tab. 20 Anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd	0.0429(3)	0.0422(3)	0.0410(4)	0.0007(3)	0.0289(3)	0.0003(3)
Cl	0.0497(12)	0.0604(14)	0.0567(14)	-0.0046(11)	0.0298(11)	-0.0097(10)
N	0.0649(45)	0.0396(37)	0.0602(48)	0.0051(34)	0.0505(42)	0.0035(32)
C(1)	0.0535(48)	0.0470(47)	0.0541(54)	-0.0065(41)	0.0376(45)	0.0029(39)
C(2)	0.0513(47)	0.0515(47)	0.0508(54)	-0.0123(40)	0.0400(45)	-0.0038(38)
C(3)	0.0467(44)	0.0601(54)	0.0402(48)	-0.0057(43)	0.0206(40)	0.0007(43)
C(4)	0.0467(50)	0.0809(71)	0.0630(64)	0.0033(56)	0.0306(49)	0.01 5(49)
C(5)	0.0930(72)	0.0433(49)	0.0889(77)	0.0030(50)	0.0747(68)	-0.0021(49)
C(6)	0.0522(48)	0.0487(48)	0.0531(55)	0.0055(42)	0.0388(46)	0.0030(39)
C(7)	0.0610(54)	0.0453(47)	0.0672(65)	0.0147(44)	0.0476(53)	0.0029(41)
C(8)	0.0714(62)	0.0590(57)	0.1035(86)	0.0027(62)	0.0736(67)	0.0056(54)
C(9)	0.0969(78)	0.0647(67)	0.0932(85)	-0.0037(61)	0.0786(75)	0.0082(59)
C(10)	0.0869(68)	0.0579(58)	0.0635(62)	-0.0116(48)	0.0634(59)	-0.0078(49)
C(11)	0.0485(54)	0.0760(70)	0.0833(79)	0.0285(62)	0.0339(57)	0.0163(50)

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch:

$$\exp\left[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)\right]$$

Tab. 21 Interatomare Abstände

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Pd-Cl	2,391(4)	C(2)-C(5)	1,526(21)
Pd-N	2,145(12)	N-C(6)	1,358(18)
Pd-C(1)	2,154(14)	N-C(10)	1,360(18)
Pd-C(2)	2,143(14)	C(6)-C(7)	1,417(20)
Pd-C(3)	2,133(15)	C(7)-C(8)	1,416(24)
C(1)-C(2)	2,438(19)	C(8)-C(9)	1,404(24)
C(2)-C(3)	1,428(20)	C(9)-C(10)	1,424(22)
C(1)-C(4)	1,508(21)	C(7)-C(11)	1,508(22)

Tab. 22 Valenzwinkel

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
Cl-Pd-N	95,1(4)	C(2)-C(1)-C(4)	122,2(1,5)
Cl-Pd-C(1)	95,5(4)	C(1)-C(2)-C(5)	121,8(1,4)
Cl-Pd-C(2)	128,5(4)	C(3)-C(2)-C(5)	122,1(1,3)
Cl-Pd-C(3)	163,9(4)	Pd - N -C(6)	120,5(1,0)
N -Pd-C(1)	168,2(5)	Pd - N -C(10)	117,8(1,1)
N -Pd-C(2)	133,3(5)	C(6)- N -C(10)	121,6(1,3)
N -Pd-C(3)	100,3(5)	N -C(6)-C(7)	121,8(1,4)
C(1)-Pd-C(3)	68,7(6)	C(6)-C(7)-C(8)	117,2(1,5)
C(1)-Pd-C(2)	39,1(5)	C(7)-C(8)-C(9)	120,6(1,5)
C(2)-Pd-C(3)	39,0(6)	C(8)-C(9)-C(10)	119,1(1,7)
C(2)-C(1)-Pd	70,0(8)	C(9)-C(10)-N	119,6(1,6)
C(2)-C(3)-Pd	70,8(8)	C(6)-C(7)-C(11)	121,2(1,6)
C(1)-C(2)-C(3)	115,2(1,4)	C(8)-C(7)-C(11)	121,6(1,6)

Tab. 23 Abstand der Atome von den Ausgleichsebenen (least squares)

(das Vorzeichen gibt an, ob das Atom über oder unter der Ausgleichsebene liegt)

Ebene	Atom	Abstand (A)
C(1)C(3)PdClN	C(1)	-0,021
	C(3)	-0,009
	Pd	+0,066
	Cl	-0.012
	N	-0.024
NC(6)C(7)C(8)C(9)C(10)	N	-0,011
	C(6)	+0,006
	C(7)	0,0
	C(8)	-0,001
	C(9)	-0.005
	C(10)	+0.010
	C(11)	+0,027
C(1)C(2)C(3)	C(4)	+0,213
	C(5)	+0,226
	Pd	+1,676

Tab. 24 Diederwinkel der Ausgleichsebenen

Ebenen	Winkel (^{0})
C(1)C(3)PdClN - NC(6)C(7)C(8)C(9)C(10)	17,22
C(1)C(3)PdClN - C(1)C(2)C(3)	111.38

Tab. 25 Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
1	0	0	161	174	7	3	0	11	-11	3	7	0	14	-14	1	11	0	6	7	4	1	1	45	-45
2	0	0	56	62	8	3	0	8	-8	4	7	0	8	7	2	11	0	10	10	5	1	1	40	-38
3	0	0	127	118	9	3	0	9	-8	5	7	0	17	15	3	11	0	6	-4	6	1	1	46	-47
4	0	0	99	94	10	3	0	8	-8	6	7	0	5	5	4	11	0	5	-4	7	1	1	24	-23
5	0	0	47	40	0	4	0	86	-95	7	7	0	9	7	6	11	0	4	-4	8	1	1	11	-11
6	0	0	40	36	1	4	0	113	-128	8	7	0	9	8	7	11	0	6	-5	9	1	1	10	-10
7	0	0	39	36	2	4	0	123	-141	9	7	0	5	6	0	12	0	30	-29	-10	2	1	14	-15
8	0	0	24	22	3	4	0	85	-91	0	8	0	47	46	1	12	0	26	-24	-9	2	1	17	-15
9	0	0	12	10	4	4	0	62	-63	1	8	0	58	57	2	12	0	16	-14	-8	2	1	28	-30
1	1	0	30	34	5	4	0	38	-38	2	8	0	56	57	3	12	0	23	-21	-7	2	1	37	-39
2	1	0	29	-32	6	4	0	42	-43	3	8	0	37	38	4	12	0	20	-17	-6	2	1	46	-49
3	1	0	18	-21	7	4	0	27	-27	4	8	0	41	42	5	12	0	12	-11	-5	2	1	52	-54
4	1	0	33	-30	8	4	0	17	-16	5	8	0	41	40	6	12	0	10	-9	-4	2	1	84	-89
5	1	0	19	-19	9	4	0	12	-11	6	8	0	21	20	2	13	0	4	4	-3	2	1	70	-81
6	1	0	34	-31	10	4	0	6	-7	7	8	0	15	15	3	13	0	6	5	-2	2	1	50	-59
7	1	0	21	-20	1	5	0	47	47	8	8	0	13	11	5	13	0	6	5	-1	2	1	18	-20
8	1	0	9	-7	2	5	0	5	-6	9	8	0	8	7	6	13	0	5	5	0	2	1	65	-77
9	1	0	10	-9	3	5	0	7	7	1	9	0	12	11	1	14	0	7	7	1	2	1	42	-49
10	1	0	8	-9	4	5	0	33	31	2	9	0	11	-12	2	14	0	10	8	2	2	1	46	-47
0	2	0	23	-16	5	5	0	20	20	3	9	0	14	-13	3	14	0	5	5	3	2	1	57	-57
1	2	0	3	-6	6	5	0	16	15	4	9	0	9	-9	4	14	0	4	3	4	2	1	17	-18
2	2	0	39	-43	7	5	0	13	12	5	9	0	9	-9	-9	1	1	4	-5	6	2	1	3	-2
3	2	0	8	7	8	5	0	18	17	6	9	0	13	-12	-8	1	1	13	-15	7	2	1	5	2
4	2	0	9	6	9	5	0	8	7	7	9	0	10	-9	-7	1	1	5	-5	8	2	1	8	7
5	2	0	14	-14	10	5	0	4	4	8	9	0	5	-5	-6	1	1	18	-17	9	2	1	7	5
6	2	0	4	-2	0	6	0	15	14	0	10	0	30	-28	-5	1	1	60	-56	-9	3	1	6	6
7	2	0	10	8	1	6	0	14	14	1	10	0	5	-4	-4	1	1	63	-64	-8	3	1	5	4
9	2	0	7	-7	2	6	0	25	23	2	10	0	3	-4	-3	1	1	36	-33	-7	3	1	19	18
1	3	0	43	43	3	6	0	12	13	3	10	0	16	-15	-2	1	1	43	-42	-6	3	1	34	38
2	3	0	32	-31	4	6	0	17	16	4	10	0	15	-15	-1	1	1	91	-96	-5	3	1	27	27
3	3	0	51	-51	5	6	0	3	1	5	10	0	4	-5	0	1	1	121	-143	-4	3	1	33	32
4	3	0	4	-2	6	6	0	7	8	6	10	0	5	-4	1	1	1	41	-41	-3	3	1	73	80
5	3	0	13	-11	1	7	0	26	24	7	10	0	6	-5	2	1	1	86	-94	-2	3	1	99	107
6	3	0	20	-20	2	7	0	3	3	8	10	0	4	-2	3	1	1	86	-90	-1	3	1	4	-1

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	3	1	71	79	-3	5	1	42	44	-5	7	1	15	-16	-2	9	1	18	-17	2	11	1	30	27
1	3	1	106	123	-2	5	1	56	59	-4	7	1	18	-19	-1	9	1	16	-16	3	11	1	26	25
2	3	1	68	81	-1	5	1	65	69	-3	7	1	32	-32	0	9	1	23	-23	4	11	1	15	14
3	3	1	46	48	0	5	1	46	47	-2	7	1	58	-59	1	9	1	41	-43	5	11	1	16	16
4	3	1	79	84	1	5	1	64	66	-1	7	1	48	-52	2	9	1	20	-19	6	11	1	15	14
5	3	1	49	49	2	5	1	59	64	0	7	1	55	-58	3	9	1	13	-13	7	11	1	9	8
6	3	1	26	26	3	5	1	39	41	1	7	1	69	-71	4	9	1	18	-19	-7	12	1	4	4
7	3	1	21	21	4	5	1	27	28	2	7	1	52	-55	5	9	1	16	-16	-6	12	1	6	5
8	3	1	21	21	5	5	1	25	28	3	7	1	29	-31	7	9	1	6	-5	-5	12	1	6	5
9	3	1	12	12	6	5	1	15	16	4	7	1	40	-42	8	9	1	5	-6	-4	12	1	4	4
-9	4	1	8	8	7	5	1	13	13	5	7	1	25	-27	-8	10	1	12	-11	-3	12	1	3	3
-8	4	1	3	2	8	5	1	13	14	6	7	1	19	-20	-7	10	1	14	-13	-2	12	1	10	9
-7	4	1	5	-6	9	5	1	9	8	7	7	1	20	-19	-6	10	1	13	-12	-1	12	1	5	5
-6	4	1	12	14	-10	6	1	9	8	8	7	1	17	-15	-5	10	1	20	-20	0	12	1	7	5
-5	4	1	3	2	-9	6	1	17	18	9	7	1	8	-7	-4	10	1	27	-27	1	12	1	4	4
-4	4	1	8	-8	-8	6	1	19	20	-9	8	1	3	-1	-3	10	1	29	-29	2	12	1	3	1
-3	4	1	6	-4	-7	6	1	18	19	-8	8	1	8	-8	-2	10	1	25	-25	3	12	1	4	3
-2	4	1	49	48	-6	6	1	38	41	-7	8	1	7	-7	-1	10	1	22	-21	-5	13	1	6	5
-1	4	1	47	43	-5	6	1	49	54	-4	8	1	17	-18	0	10	1	18	-17	-4	13	1	4	4
0	4	1	19	-22	-4	6	1	30	32	-3	8	1	9	-9	1	10	1	17	-16	-1	13	1	11	10
1	4	1	18	-19	-3	6	1	23	24	-2	8	1	7	6	2	10	1	9	-9	0	13	1	8	7
2	4	1	25	28	-2	6	1	63	68	-1	8	1	3	0	3	10	1	3	-4	1	13	1	6	7
3	4	1	11	-11	-1	6	1	69	73	0	8	1	27	-27	4	10	1	3	-2	2	13	1	8	7
4	4	1	15	-15	0	6	1	18	17	1	8	1	9	-11	6	10	1	4	2	3	13	1	11	9
5	4	1	21	21	1	6	1	27	29	2	8	1	4	3	-8	11	1	4	4	-5	14	1	9	8
6	4	1	6	7	2	6	1	47	50	3	8	1	6	-6	-7	11	1	4	3	-4	14	1	9	8
7	4	1	7	-7	3	6	1	5	3	4	8	1	5	-6	-6	11	1	4	4	-3	14	1	13	11
8	4	1	3	-1	5	6	1	13	14	5	8	1	4	5	-5	11	1	14	14	-2	14	1	9	7
-10	5	1	3	3	7	6	1	11	-10	6	8	1	3	3	-4	11	1	18	18	-1	14	1	8	8
-9	5	1	4	3	8	6	1	6	-5	-7	9	1	5	-6	-3	11	1	14	13	0	14	1	10	8
-7	5	1	10	12	-9	7	1	6	-5	-6	9	1	7	-7	-2	11	1	18	17	1	14	1	6	4
-6	5	1	11	13	-8	7	1	4	-4	-5	9	1	6	-6	-1	11	1	32	32	4	14	1	4	2
-5	5	1	4	4	-7	7	1	9	-10	-4	9	1	6	-6	0	11	1	35	33	-10	0	2	7	-7
-4	5	1	16	17	-6	7	1	21	-21	-3	9	1	16	-16	1	11	1	22	21	-8	0	2	4	-2

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-7	0	2	25	-25	7	1	2	11	11	3	3	2	48	45	-1	5	2	49	-52	-1	7	2	27	-29
-6	0	2	3	-1	8	1	2	3	3	4	3	2	23	22	0	5	2	88	-89	0	7	2	14	-15
-5	0	2	54	51	9	1	2	3	3	5	3	2	14	14	1	5	2	64	-71	1	7	2	39	-38
-4	0	2	14	-12	-10	2	2	3	-2	6	3	2	22	21	2	5	2	37	-40	2	7	2	18	-19
-3	0	2	40	-31	-9	2	2	5	6	7	3	2	9	9	3	5	2	9	-9	3	7	2	10	-11
-2	0	2	103	93	-7	2	2	10	-10	-10	4	2	7	7	4	5	2	38	-42	4	7	2	25	-25
-1	0	2	99	86	-6	2	2	22	24	-9	4	2	8	8	5	5	2	28	-28	5	7	2	20	-21
0	0	2	124	139	-5	2	2	18	17	-8	4	2	3	0	6	5	2	3	-2	6	7	2	3	-1
1	0	2	111	124	-4	2	2	16	-15	-7	4	2	5	-5	7	5	2	4	-4	8	7	2	4	-6
2	0	2	151	155	-3	2	2	22	-21	-6	4	2	3	-1	8	5	2	4	-5	-9	8	2	6	-4
3	0	2	42	49	-2	2	2	38	-29	-5	4	2	3	2	-8	6	2	4	-2	-8	8	2	4	-4
4	0	2	28	32	-1	2	2	4	3	-4	4	2	25	-26	-7	6	2	3	-3	-6	8	2	3	2
5	0	2	57	59	0	2	2	60	-63	-3	4	2	24	-27	-6	6	2	5	-4	-5	8	2	8	8
6	0	2	43	43	1	2	2	3	3	-2	4	2	38	-35	-5	6	2	5	-5	-4	8	2	18	20
7	0	2	17	16	2	2	2	41	40	-1	4	2	56	-61	-4	6	2	6	6	-3	8	2	17	17
8	0	2	19	19	3	2	2	7	-7	0	4	2	47	-54	-3	6	2	6	7	-2	8	2	12	11
9	0	2	17	17	4	2	2	29	-28	1	4	2	64	-68	-2	6	2	25	21	-1	8	2	23	22
-10	1	2	10	10	5	2	2	8	8	2	4	2	74	-79	-1	6	2	16	16	0	8	2	37	36
-9	1	2	14	14	6	2	2	8	8	3	4	2	66	-69	0	6	2	5	5	1	8	2	26	25
-8	1	2	27	27	7	2	2	8	-8	4	4	2	58	-60	1	6	2	15	15	2	8	2	26	25
-7	1	2	36	36	8	2	2	5	-4	5	4	2	29	-29	2	6	2	15	14	3	8	2	38	40
-6	1	2	49	51	-10	3	2	7	7	6	4	2	28	-29	3	6	2	2	-1	4	8	2	32	33
-5	1	2	53	52	-9	3	2	12	11	7	4	2	23	-23	4	6	2	11	10	5	8	2	22	22
-4	1	2	87	85	-8	3	2	29	31	8	4	2	18	-16	6	6	2	9	9	6	8	2	18	18
-3	1	2	85	83	-7	3	2	18	21	9	4	2	11	-10	7	6	2	5	4	7	8	2	17	16
-2	1	2	154	163	-6	3	2	13	13	-10	5	2	11	-13	-10	7	2	8	-8	8	8	2	10	10
-1	1	2	110	103	-5	3	2	56	62	-9	5	2	13	-14	-9	7	2	8	-8	-9	9	2	9	9
0	1	2	114	118	-4	3	2	86	93	-8	5	2	13	-14	-8	7	2	4	-3	-8	9	2	14	15
1	1	2	55	59	-3	3	2	70	74	-7	5	2	25	-28	-7	7	2	21	-22	-7	9	2	17	17
2	1	2	58	59	-2	3	2	42	45	-6	5	2	52	-56	-6	7	2	27	-29	-6	9	2	18	18
3	1	2	80	76	-1	3	2	99	98	-5	5	2	36	-40	-5	7	2	17	-19	-5	9	2	31	31
4	1	2	18	18	0	3	2	98	99	-4	5	2	58	-62	-4	7	2	17	-20	-4	9	2	44	46
5	1	2	3	0	1	3	2	22	24	-3	5	2	91	-93	-3	7	2	34	-36	-3	9	2	29	31
6	1	2	15	18	2	3	2	38	43	-2	5	2	72	-70	-2	7	2	40	-42	-2	9	2	36	37

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-1	9	2	39	39	6	11	2	4	2	-4	1	3	26	25	-10	3	3	14	-14	7	4	3	9	9
0	9	2	31	30	-5	12	2	5	-5	-3	1	3	49	-38	-9	3	3	16	-17	9	4	3	4	-3
1	9	2	22	22	-4	12	2	4	-3	-2	1	3	31	25	-8	3	3	9	-8	-10	5	3	7	-7
2	9	2	28	31	-3	12	2	8	-7	-1	1	3	86	82	-7	3	3	5	-4	-9	5	3	8	-7
3	9	2	30	32	-2	12	2	12	-11	0	1	3	3	-2	-6	3	3	30	-31	-8	5	3	9	-9
4	9	2	14	15	-1	12	2	14	-13	1	1	3	36	-41	-5	3	3	7	-7	-7	5	3	19	-19
5	9	2	5	6	0	12	2	6	-6	2	1	3	19	-18	-4	3	3	3	1	-6	5	3	16	-17
6	9	2	9	9	1	12	2	16	-15	3	1	3	11	9	-3	3	3	48	-45	-5	5	3	16	-18
7	9	2	7	7	2	12	2	18	-16	4	1	3	27	-27	-2	3	3	28	-24	-4	5	3	10	-11
-8	10	2	3	1	3	12	2	12	-10	5	1	3	31	-31	-1	3	3	9	7	-3	5	3	5	-2
-7	10	2	5	5	4	12	2	7	-6	6	1	3	10	-8	0	3	3	17	-14	-2	5	3	3	-3
-5	10	2	10	-10	5	12	2	15	-13	7	1	3	9	-8	1	3	3	28	-24	-1	5	3	19	17
-3	10	2	4	3	6	12	2	13	-11	8	1	3	14	-14	2	3	3	24	25	0	5	3	13	12
-2	10	2	9	-8	-6	13	2	9	-9	9	1	3	5	-5	3	3	3	40	38	1	5	3	9	-8
-1	10	2	9	-7	-5	13	2	13	-13	-10	2	3	12	-12	4	3	3	28	26	2	5	3	2	-1
0	10	2	5	-5	-4	13	2	14	-12	-9	2	3	21	-23	5	3	3	8	6	3	5	3	23	23
2	10	2	18	-18	-3	13	2	15	-14	-8	2	3	30	-32	6	3	3	18	17	4	5	3	14	14
3	10	2	5	-5	-2	13	2	15	-14	-7	2	3	29	-29	7	3	3	15	15	5	5	3	9	8
5	10	2	11	-10	-1	13	2	19	-19	-6	2	3	66	-70	8	3	3	8	7	6	5	3	9	10
6	10	2	7	-6	0	13	2	20	-18	-5	2	3	92	-96	9	3	3	7	5	7	5	3	9	9
-8	11	2	7	6	1	13	2	15	-13	-4	2	3	94	-97	-9	4	3	4	-2	8	5	3	6	5
-7	11	2	5	5	2	13	2	14	-12	-3	2	3	133	-128	-7	4	3	17	16	-10	6	3	12	12
-6	11	2	6	6	3	13	2	11	-10	-2	2	3	205	-209	-6	4	3	13	13	-9	6	3	10	11
-5	11	2	12	12	4	13	2	7	-6	-1	2	3	75	-82	-5	4	3	11	-13	-8	6	3	16	18
-4	11	2	12	10	5	13	2	6	-5	0	2	3	88	-92	-4	4	3	17	15	-7	6	3	36	40
-3	11	2	14	14	-1	14	2	4	3	1	2	3	112	-112	-3	4	3	3	3	-6	6	3	35	39
-2	11	2	5	4	0	14	2	5	4	2	2	3	109	-112	-2	4	3	3	1	-5	6	3	28	31
-1	11	2	11	9	3	14	2	4	4	3	2	3	80	-77	-1	4	3	2	2	-4	6	3	72	78
0	11	2	7	7	-10	1	3	6	6	4	2	3	65	-63	0	4	3	42	42	-3	6	3	84	87
1	11	2	12	12	-9	1	3	10	10	5	2	3	49	-48	1	4	3	9	12	-2	6	3	57	58
2	11	2	14	13	-5	1	3	28	26	6	2	3	33	-32	2	4	3	12	-10	-1	6	3	89	92
3	11	2	10	9	-7	1	3	19	17	7	2	3	17	-16	3	4	3	11	11	0	6	3	115	123
4	11	2	7	6	-6	1	3	4	0	8	2	3	11	-12	4	4	3	26	29	1	6	3	74	78
5	11	2	4	3	-5	1	3	25	25	9	2	3	8	-7	6	4	3	3	-2	2	6	3	39	41

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	6	3	37	39	1	8	3	19	-19	-8	11	3	9	-10	-4	14	3	11	10	-3	1	4	52	50
4	6	3	49	50	2	8	3	25	-28	-7	11	3	8	-8	-3	14	3	15	13	-2	1	4	204	201
5	6	3	27	26	3	8	3	5	-5	-5	11	3	11	-11	-2	14	3	16	14	-1	1	4	129	127
6	6	3	13	13	5	8	3	6	-6	-4	11	3	12	-12	-1	14	3	16	14	0	1	4	81	87
7	6	3	17	17	6	8	3	6	-6	-3	11	3	3	2	0	14	3	15	12	1	1	4	93	92
8	6	3	10	11	-9	9	3	7	7	-1	11	3	7	-7	1	14	3	15	13	2	1	4	75	74
-10	7	3	7	7	-7	9	3	4	3	0	11	3	8	6	2	14	3	12	10	3	1	4	42	40
-9	7	3	11	11	-6	9	3	11	11	1	11	3	13	11	3	14	3	10	9	4	1	4	34	34
-8	7	3	10	10	-5	9	3	4	4	2	11	3	7	6	-10	0	4	15	-15	5	1	4	25	25
-7	7	3	10	11	-3	9	3	14	15	3	11	3	4	4	-9	0	4	32	-33	6	1	4	21	21
-6	7	3	19	21	-2	9	3	7	8	4	11	3	8	7	-8	0	4	57	-55	7	1	4	16	16
-5	7	3	12	13	-1	9	3	3	-2	5	11	3	9	8	-7	0	4	39	-37	8	1	4	13	13
-4	7	3	3	5	1	9	3	4	-3	6	11	3	4	3	-6	0	4	74	-69	9	1	4	8	6
-3	7	3	16	16	2	9	3	9	-8	-6	12	3	7	7	-5	0	4	108	-94	-8	2	4	8	8
-2	7	3	17	16	3	9	3	18	-17	-5	12	3	8	7	-4	0	4	79	-69	-7	2	4	7	9
-1	7	3	7	-6	4	9	3	4	-4	-4	12	3	7	7	-3	0	4	36	-31	-6	2	4	10	11
0	7	3	9	-12	6	9	3	6	-5	-3	12	3	6	5	-2	0	4	139	-131	-5	2	4	9	-11
1	7	3	6	-6	-9	10	3	9	-8	-2	12	3	12	11	-1	0	4	113	-111	-4	2	4	55	49
2	7	3	11	-10	-8	10	3	9	-8	-1	12	3	9	9	0	0	4	20	-20	-3	2	4	48	39
3	7	3	14	-15	-7	10	3	15	-15	0	12	3	11	10	1	0	4	50	-47	-2	2	4	117	-101
4	7	3	13	-12	-6	10	3	20	-20	1	12	3	9	7	2	0	4	26	-29	-1	2	4	58	-49
5	7	3	9	-8	-5	10	3	23	-23	2	12	3	7	7	3	0	4	6	-5	0	2	4	42	43
6	7	3	16	-15	-4	10	3	28	-28	3	12	3	6	6	4	0	4	11	9	1	2	4	34	29
7	7	3	11	-9	-3	10	3	39	-40	4	12	3	5	5	5	0	4	4	0	2	2	4	15	-15
8	7	3	6	-6	-2	10	3	46	-46	5	12	3	4	4	6	0	4	5	-5	3	2	4	3	-1
-10	8	3	3	-2	-1	10	3	42	-43	-4	13	3	4	-2	7	0	4	9	8	4	2	4	8	9
-9	8	3	8	-8	0	10	3	29	-29	-3	13	3	3	-1	8	0	4	9	9	5	2	4	6	-5
-8	8	3	6	-8	1	10	3	32	-32	-2	13	3	4	-4	-10	1	4	5	4	6	2	4	4	-4
-6	8	3	10	-9	2	10	3	35	-33	-1	13	3	5	-5	-9	1	4	8	8	-10	3	4	4	5
-5	8	3	12	-12	3	10	3	24	-25	0	13	3	3	-1	-8	1	4	12	12	-9	3	4	10	10
-3	8	3	3	-3	4	10	3	13	-13	1	13	3	8	7	-7	1	4	21	18	-8	3	4	11	10
-2	8	3	23	-23	5	10	3	14	-13	2	13	3	4	3	-6	1	4	35	33	-7	3	4	7	7
-1	8	3	6	-6	6	10	3	12	-11	4	13	3	3	2	-5	1	4	35	33	-6	3	4	30	31
0	8	3	11	-11	7	10	3	7	-7	-5	14	3	16	13	-4	1	4	53	47	-5	3	4	32	34

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-4	3	4	21	20	-4	5	4	84	-84	0	7	4	30	-30	1	9	4	36	35	-5	12	4	20	18
-3	3	4	112	101	-3	5	4	36	-33	1	7	4	16	-16	2	9	4	39	37	-4	12	4	8	8
-2	3	4	86	79	-2	5	4	57	-52	2	7	4	23	-23	3	9	4	27	27	-3	12	4	6	6
-1	3	4	37	35	-1	5	4	104	-106	3	7	4	35	-36	4	9	4	22	21	-2	12	4	17	16
0	3	4	89	86	0	5	4	82	-83	4	7	4	15	-14	5	9	4	20	19	-1	12	4	16	14
1	3	4	75	80	1	5	4	32	-33	5	7	4	11	-10	6	9	4	13	13	0	12	4	7	7
2	3	4	55	53	2	5	4	56	-61	6	7	4	17	-16	7	9	4	7	6	1	12	4	7	7
3	3	4	28	27	3	5	4	41	-41	7	7	4	11	-10	-9	10	4	4	3	2	12	4	10	9
4	3	4	37	36	4	5	4	33	-34	-10	8	4	11	-11	-8	10	4	6	6	3	12	4	4	4
5	3	4	35	34	5	5	4	24	-24	-9	8	4	13	-13	-6	10	4	4	5	-7	13	4	4	-4
6	3	4	16	15	6	5	4	24	-22	-8	8	4	16	-18	-5	10	4	9	10	-6	13	4	9	-8
7	3	4	9	8	7	5	4	15	-14	-7	8	4	25	-27	-4	10	4	9	9	-5	13	4	12	-11
8	3	4	11	11	8	5	4	6	-6	-6	8	4	26	-28	-3	10	4	3	4	-4	13	4	6	-6
-10	4	4	18	20	-10	6	4	3	-4	-5	8	4	19	-18	-2	10	4	17	19	-3	13	4	13	-12
-9	4	4	19	20	-8	6	4	3	-4	-4	8	4	40	-39	-1	10	4	10	11	-2	13	4	13	-13
-8	4	4	31	33	-7	6	4	8	-10	-3	8	4	41	-41	0	10	4	9	-8	-1	13	4	15	-15
-7	4	4	42	46	-6	6	4	16	-19	-2	8	4	16	-14	1	10	4	4	1	0	13	4	20	-18
-6	4	4	42	43	-5	6	4	13	-14	-1	8	4	30	-31	2	10	4	6	5	1	13	4	18	-16
-5	4	4	49	51	-4	6	4	9	-8	0	8	4	34	-33	-8	11	4	4	3	2	13	4	13	-12
-4	4	4	75	75	-3	6	4	9	-6	1	8	4	16	-16	-7	11	4	3	4	3	13	4	14	-12
-3	4	4	68	68	-2	6	4	14	-13	2	8	4	11	-12	-5	11	4	4	5	4	13	4	11	-10
-2	4	4	62	59	0	6	4	5	-4	3	8	4	6	-6	-4	11	4	7	7	-4	14	4	7	-6
-1	4	4	57	52	1	6	4	12	11	5	8	4	4	3	-3	11	4	15	15	-3	14	4	4	-4
0	4	4	70	70	2	6	4	5	3	6	8	4	4	2	-2	11	4	10	10	0	14	4	7	-6
1	4	4	25	22	3	6	4	11	-11	-10	9	4	3	2	-1	11	4	14	14	1	14	4	4	-2
2	4	4	6	7	-9	7	4	4	-5	-8	9	4	5	4	0	11	4	9	7	-10	1	5	20	22
3	4	4	12	14	-8	7	4	6	-7	-7	9	4	12	12	1	11	4	12	11	-9	1	5	18	19
5	4	4	6	-5	-7	7	4	11	-12	-6	9	4	20	20	2	11	4	10	9	-8	1	5	23	22
6	4	4	7	-7	-6	7	4	8	-9	-5	9	4	16	15	3	11	4	9	8	-7	1	5	48	46
-9	5	4	3	-3	-5	7	4	20	-21	-4	9	4	27	26	4	11	4	7	6	-6	1	5	85	81
-8	5	4	15	-18	-4	7	4	30	-32	-3	9	4	41	40	5	11	4	7	6	-5	1	5	60	58
-7	5	4	9	-10	-3	7	4	10	-10	-2	9	4	46	44	-8	12	4	9	9	-4	1	5	41	33
-6	5	4	10	-10	-2	7	4	18	-17	-1	9	4	23	21	-7	12	4	10	10	-3	1	5	92	83
-5	5	4	48	-54	-1	7	4	55	-56	0	9	4	23	23	-6	12	4	11	11	-2	1	5	138	129

Tab. 25 Fortsetzung .

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-1	1	5	17	22	-3	3	5	78	-72	0	5	5	41	-43	3	7	5	23	23	-9	10	5	5	3
0	1	5	65	60	-2	3	5	70	-64	1	5	5	33	-31	4	7	5	10	10	-4	10	5	12	-10
1	1	5	96	96	-1	3	5	79	-79	2	5	5	33	-32	5	7	5	8	7	-3	10	5	18	-18
2	1	5	33	32	0	3	5	88	-86	3	5	5	25	-25	6	7	5	4	4	-2	10	5	17	-16
3	1	5	14	13	1	3	5	53	-53	4	5	5	10	-10	7	7	5	3	3	-1	10	5	21	-21
4	1	5	31	32	2	3	5	41	-43	5	5	5	4	-3	-9	8	5	4	3	0	10	5	25	-23
5	1	5	20	19	3	3	5	33	-33	-7	6	5	7	-7	-8	8	5	5	-4	1	10	5	25	-23
8	1	5	4	4	4	3	5	16	-19	-6	6	5	4	4	-7	8	5	9	-9	2	10	5	16	-15
-10	2	5	4	3	5	3	5	5	-7	-5	6	5	22	21	-6	8	5	4	2	3	10	5	19	-18
-9	2	5	8	9	6	3	5	7	-7	-4	6	5	10	10	-5	8	5	11	12	4	10	5	16	-15
-8	2	5	3	-1	7	3	5	8	-7	-3	6	5	8	7	-4	8	5	9	-7	5	10	5	11	-9
-7	2	5	15	-15	-9	4	5	4	4	-2	6	5	53	52	-3	8	5	16	-17	6	10	5	7	-7
-6	2	5	6	-4	-8	4	5	10	10	-1	6	5	66	67	-1	8	5	6	6	-9	11	5	9	-10
-5	2	5	4	1	-5	4	5	28	25	0	6	5	43	43	0	8	5	19	-19	-8	11	5	10	-10
-4	2	5	66	-55	-4	4	5	11	9	1	6	5	43	45	1	8	5	4	-3	-7	11	5	16	-16
-3	2	5	71	-59	-3	4	5	68	-60	2	6	5	50	49	2	8	5	5	-4	-6	11	5	23	-23
-2	2	5	46	-40	-2	4	5	2	1	3	6	5	25	24	3	8	5	9	-8	-5	11	5	19	-20
-1	2	5	56	-52	-1	4	5	20	19	4	6	5	18	18	4	8	5	12	-11	-4	11	5	19	-20
0	2	5	97	-98	0	4	5	23	-20	5	6	5	24	23	5	8	5	3	-2	-3	11	5	31	-29
1	2	5	42	-46	1	4	5	4	4	6	6	5	23	21	7	8	5	5	-3	-2	11	5	28	-28
2	2	5	50	-52	2	4	5	35	35	7	6	5	13	11	-9	9	5	6	7	-1	11	5	16	-16
3	2	5	59	-59	4	4	5	4	2	-10	7	5	13	13	-8	9	5	11	12	0	11	5	20	-20
4	2	5	53	-50	5	4	5	11	10	-9	7	5	15	16	-7	9	5	13	14	1	11	5	24	-21
5	2	5	30	-27	6	4	5	8	7	-8	7	5	22	24	-6	9	5	8	9	2	11	5	10	-9
6	2	5	25	-23	-10	5	5	9	-9	-7	7	5	32	33	-5	9	5	18	18	3	11	5	4	-5
7	2	5	21	-19	-9	5	5	16	-17	-6	7	5	38	41	-4	9	5	30	29	4	11	5	10	-9
8	2	5	13	-12	-8	5	5	20	-21	-5	7	5	31	31	-3	9	5	23	24	5	11	5	7	-6
-10	3	5	15	-16	-7	5	5	32	-34	-4	7	5	44	44	-2	9	5	4	5	-6	12	5	4	3
-9	3	5	21	-22	-6	5	5	38	-41	-3	7	5	45	43	-1	9	5	28	28	-4	12	5	5	4
-8	3	5	37	-41	-5	5	5	50	-47	-2	7	5	54	52	0	9	5	22	20	-3	12	5	6	6
-7	3	5	28	-30	-4	5	5	49	-46	-1	7	5	54	57	1	9	5	4	5	-2	12	5	6	5
-6	3	5	37	-26	-3	5	5	43	-39	0	7	5	51	49	2	9	5	12	10	-1	12	5	3	3
-5	3	5	62	-59	-2	5	5	33	-29	1	7	5	28	26	3	9	5	10	9	0	12	5	9	8
-4	3	5	122	-109	-1	5	5	40	-39	2	7	5	31	31	6	9	5	6	5	1	12	5	4	3

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	12	5	7	5	7	0	6	13	-12	4	2	6	12	-10	4	4	6	25	23	-10	7	6	4	2
4	12	5	4	3	8	0	6	8	-8	5	2	6	5	7	5	4	6	22	22	-9	7	6	5	4
-7	13	5	7	-6	-10	1	6	14	-15	6	2	6	5	4	6	4	6	17	16	-8	7	6	12	14
-8	13	5	6	-6	-9	1	6	12	-12	-10	3	6	13	-13	7	4	6	9	9	-7	7	6	3	4
-5	13	5	4	-5	-8	1	6	20	-22	-9	3	6	16	-17	-10	5	6	4	4	-6	7	6	5	-5
-3	13	5	8	-8	-7	1	6	18	-18	-7	3	6	9	-11	-9	5	6	10	12	-5	7	6	11	11
-2	13	5	11	-11	-6	1	6	33	-31	-6	3	6	20	-20	-8	5	6	30	33	-4	7	6	19	18
-1	13	5	6	-6	-5	1	6	52	-48	-5	3	6	10	-8	-7	5	6	20	21	-3	7	6	9	10
0	13	5	4	-4	-3	1	6	9	-6	-4	3	6	36	-32	-6	5	6	8	4	-1	7	6	15	16
1	13	5	7	-6	-2	1	6	3	6	-3	3	6	27	-21	-5	5	6	16	14	0	7	6	7	7
-5	14	5	3	3	-1	1	6	21	25	-2	3	6	35	-30	-4	5	6	29	29	1	7	6	33	-33
-3	14	5	8	7	0	1	6	46	38	-1	3	6	12	12	-3	5	6	10	-8	2	7	6	7	-8
-2	14	5	4	3	1	1	6	20	18	0	3	6	33	31	-2	5	6	17	-19	4	7	6	8	-8
-1	14	5	8	7	2	1	6	19	19	1	3	6	7	-5	-1	5	6	7	8	5	7	6	11	-11
0	14	5	12	9	3	1	6	16	14	2	3	6	19	19	0	5	6	16	-14	6	7	6	5	-4
1	14	5	9	8	4	1	6	9	8	3	3	6	30	30	1	5	6	31	-30	7	7	6	4	-3
2	14	5	6	5	5	1	6	8	8	4	3	6	12	12	2	5	6	16	-14	-10	8	6	6	-7
-10	0	6	20	-21	6	1	6	13	13	5	3	6	5	5	3	5	6	6	4	-9	8	6	17	-19
-9	0	6	18	-17	7	1	6	9	8	6	3	6	8	8	4	5	6	21	-20	-8	8	6	19	-21
-8	0	6	54	-55	8	1	6	6	6	7	3	6	6	6	5	5	6	18	-16	-7	8	6	17	-18
-7	0	6	80	-77	-10	2	6	3	-4	-10	4	6	15	16	6	5	6	6	-5	-6	8	6	39	-39
-6	0	6	93	-86	-9	2	6	12	12	-9	4	6	24	28	-8	6	6	6	-5	-5	8	6	48	-48
-5	0	6	75	-73	-8	2	6	13	14	-8	4	6	28	32	-7	6	6	8	-9	-4	8	6	51	-49
-4	0	6	143	-137	-7	2	6	14	-16	-7	4	6	37	40	-6	6	6	15	-15	-3	8	6	50	-49
-3	0	6	136	-128	-6	2	6	6	5	-6	4	6	72	71	-5	6	6	18	-17	-2	8	6	46	-46
-2	0	6	118	-115	-5	2	6	19	17	-5	4	6	103	97	-4	6	6	19	-20	-1	8	6	50	-51
-1	0	6	102	-102	-4	2	6	44	35	-4	4	6	96	88	-3	6	6	5	-2	0	8	6	41	-37
0	0	6	139	-146	-3	2	6	5	-1	-3	4	6	81	77	-2	6	6	32	-32	1	8	6	41	-39
1	0	6	109	-111	-2	2	6	7	-5	-2	4	6	131	131	-1	6	6	15	-16	2	8	6	45	-41
2	0	6	47	-47	-1	2	6	9	11	-1	4	6	88	93	1	6	6	3	1	3	8	6	26	-23
3	0	6	40	-38	0	2	6	28	-25	0	4	6	66	65	2	6	6	10	-11	4	8	6	18	-17
4	0	6	50	-49	1	2	6	14	14	1	4	6	62	59	3	6	6	4	-4	5	8	6	19	-17
5	0	6	25	-24	2	2	6	31	33	2	4	6	75	73	4	6	6	4	-3	6	8	6	11	-10
6	0	6	13	-12	3	2	6	9	-11	3	4	6	47	46	5	6	6	6	-5	-10	9	6	9	-10

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-9	9	6	8	-8	-5	12	6	16	16	1	1	7	24	21	1	3	7	63	-59	4	5	7	16	-15
-8	9	6	5	-6	-4	12	6	17	16	2	1	7	39	37	2	3	7	61	-60	5	5	7	12	-11
-7	9	6	8	-8	-2	12	6	24	22	3	1	7	53	52	3	3	7	30	-28	6	5	7	10	-9
-6	9	6	13	-13	-2	12	6	19	18	4	1	7	29	25	4	3	7	28	-27	7	5	7	6	-6
-5	9	6	11	-11	-1	12	6	18	18	5	1	7	13	12	5	3	7	24	-23	-10	6	7	11	-13
-4	9	6	3	-4	0	12	6	27	23	6	1	7	18	17	6	3	7	12	-12	-9	6	7	26	-29
-3	9	6	5	-3	1	12	6	23	20	7	1	7	10	9	7	3	7	7	-6	-8	6	7	33	-36
2	9	6	3	1	2	12	6	13	11	-10	2	7	30	33	-9	4	7	4	-5	-7	6	7	24	-26
1	9	6	4	4	3	12	6	16	13	-9	2	7	21	22	-8	4	7	8	-8	-6	6	7	40	-43
2	9	6	9	9	4	12	6	13	10	-8	2	7	33	34	-7	4	7	16	15	-5	6	7	47	-46
3	9	6	16	14	-7	13	6	7	5	-7	2	7	54	56	-6	4	7	4	-2	-4	6	7	37	-38
4	9	6	13	10	-6	13	6	5	5	-6	2	7	60	54	-5	4	7	16	-15	-3	6	7	36	-38
5	9	6	4	4	-5	13	6	3	2	-5	2	7	57	50	-4	4	7	13	10	-2	6	7	42	-43
6	9	6	7	6	-4	13	6	4	4	-4	2	7	104	91	-3	4	7	10	-6	-1	6	7	32	-32
-10	10	6	4	3	-2	13	6	5	4	-3	2	7	98	85	-2	4	7	52	-49	0	6	7	10	-9
-8	10	6	6	5	0	13	6	6	-5	-2	2	7	67	60	-1	4	7	32	-36	1	6	7	4	-3
-7	10	6	6	5	3	13	6	5	-4	-1	2	7	47	45	0	4	7	16	15	2	6	7	16	-16
-6	10	6	9	8	-5	14	6	6	-4	0	2	7	45	43	1	4	7	12	11	3	6	7	6	-6
-5	10	6	4	4	-4	14	6	4	-3	1	2	7	28	27	2	4	7	9	-9	4	6	7	8	7
-4	10	6	16	15	-3	14	6	5	-4	2	2	7	7	-7	4	4	7	11	9	-10	7	7	7	6
-3	10	6	17	17	-2	14	6	9	-8	4	2	7	6	5	-10	5	7	5	-4	-9	7	7	12	12
-2	10	6	11	11	-1	14	6	6	-6	5	2	7	7	-6	-9	5	7	7	-8	-8	7	7	13	13
-1	10	6	6	7	0	14	6	6	-5	6	2	7	8	-7	-8	5	7	9	-11	-7	7	7	17	18
0	10	6	19	18	1	14	6	6	-5	-10	3	7	10	-12	-7	5	7	16	-16	-6	7	7	29	30
1	10	6	9	8	-9	1	7	3	-3	-9	3	7	12	-13	-6	5	7	23	-25	-5	7	7	25	25
3	10	6	4	4	-8	1	7	26	28	-8	3	7	13	-12	-5	5	7	43	-41	-4	7	7	31	30
4	10	6	8	7	-7	1	7	27	28	-7	3	7	24	-24	-4	5	7	41	-38	-3	7	7	32	30
-7	11	6	5	-5	-6	1	7	27	22	-6	3	7	52	-44	-3	5	7	53	-48	-2	7	7	46	48
-6	11	6	6	-7	-5	1	7	77	70	-5	3	7	29	-25	-2	5	7	49	-46	-1	7	7	47	48
-1	11	6	5	5	-4	1	7	109	101	-4	3	7	81	-72	-1	5	7	30	-32	0	7	7	52	50
4	11	6	4	3	-3	1	7	42	35	-3	3	7	81	-78	0	5	7	34	-31	1	7	7	39	36
-8	12	6	8	8	-2	1	7	49	45	-2	3	7	80	-75	1	5	7	38	-35	2	7	7	34	32
-7	12	6	17	17	-1	1	7	81	84	-1	3	7	41	-45	2	5	7	29	-26	3	7	7	24	22
-6	12	6	14	14	0	1	7	84	78	0	3	7	52	-52	3	5	7	25	-22	4	7	7	21	19

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
5	7	7	15	13	-6	10	7	17	18	1	13	7	5	-3	-1	1	8	67	-72	4	3	8	4	-5
6	7	7	9	9	-5	10	7	19	19	-6	14	7	7	-6	0	1	8	43	-45	6	3	8	8	-7
-10	8	7	6	6	-4	10	7	21	21	-5	14	7	6	-6	1	1	8	22	-22	-10	4	8	4	-2
-8	8	7	5	4	-3	10	7	23	23	-4	14	7	9	-9	2	1	8	25	-26	-9	4	8	6	-7
-7	8	7	10	10	-2	10	7	12	14	-3	14	7	9	-8	3	1	8	20	-20	-8	4	8	4	-6
-6	8	7	6	6	-1	10	7	7	9	-2	14	7	6	-6	4	1	8	11	-11	-7	4	8	18	17
-5	8	7	3	0	0	10	7	14	14	-1	14	7	5	-4	5	1	8	6	-6	-6	4	8	12	11
-4	8	7	21	21	1	10	7	3	4	1	14	7	4	-2	7	1	8	4	-2	-5	4	8	15	11
-3	8	7	12	11	-9	11	7	3	-2	-10	0	8	7	8	-8	2	8	3	-1	-4	4	8	55	52
-2	8	7	8	-9	-8	11	7	12	-11	-8	0	8	8	-7	-7	2	8	11	10	-3	4	8	63	63
-1	8	7	3	-5	-7	11	7	10	-10	-7	0	8	16	14	-6	2	8	7	5	-2	4	8	55	53
0	8	7	15	14	-6	11	7	9	-8	-6	0	8	40	-39	-5	2	8	44	-40	-1	4	8	22	24
1	8	7	14	13	-5	11	7	20	-19	-5	0	8	54	-49	-4	2	8	32	26	0	4	8	49	48
2	8	7	6	-5	-4	11	7	24	-23	-4	0	8	27	-25	-3	2	8	56	49	1	4	8	43	41
3	8	7	3	-1	-3	11	7	18	-18	-3	0	8	42	-35	-2	2	8	20	-17	2	4	8	33	31
-10	9	7	3	1	-2	11	7	18	-18	-2	0	8	81	-83	-1	2	8	9	-7	3	4	8	33	29
-9	9	7	6	6	-1	11	7	25	-25	-1	0	8	77	-80	0	2	8	17	17	4	4	8	29	27
-7	9	7	5	6	0	11	7	27	-24	0	0	8	64	-64	1	2	8	5	5	5	4	8	17	15
-6	9	7	17	16	1	11	7	16	-14	1	0	8	41	-38	2	2	8	6	-7	6	4	8	12	11
-5	9	7	16	15	2	11	7	14	-13	2	0	8	49	-45	4	2	8	8	8	-10	5	8	17	18
-4	9	7	12	12	3	11	7	18	-15	3	0	8	30	-28	-10	3	8	14	-16	-9	5	8	29	32
-3	9	7	29	29	4	11	7	11	-10	4	0	8	21	-20	-9	3	8	22	-24	-8	5	8	31	31
-2	9	7	18	19	-8	12	7	4	-4	5	0	8	24	-22	-8	3	8	36	-37	-7	5	8	41	38
-1	9	7	12	13	-7	12	7	8	-8	6	0	8	20	-19	-7	3	8	37	-34	-6	5	8	79	74
0	9	7	9	7	-6	12	7	8	-8	7	0	8	10	-8	-6	3	8	16	-14	-5	5	8	42	38
1	9	7	22	20	-5	12	7	5	-3	-10	1	8	28	-30	-5	3	8	42	-36	-4	5	8	47	43
2	9	7	12	11	-3	12	7	3	-2	-9	1	8	26	-27	-4	3	8	100	-95	-3	5	8	70	67
3	9	7	5	5	-7	13	7	3	-4	-8	1	8	44	-46	-3	3	8	60	-61	-2	5	8	66	66
4	9	7	10	10	-5	13	7	7	-7	-7	1	8	53	-52	-2	3	8	53	-55	-1	5	8	23	24
5	9	7	9	8	-4	13	7	5	-5	-6	1	8	70	-64	-1	3	8	54	-55	0	5	8	24	22
-10	10	7	10	12	-3	13	7	4	-3	-5	1	8	83	-79	0	3	8	42	-41	1	5	8	40	39
-9	10	7	12	12	-2	13	7	4	-3	-4	1	8	69	-60	1	3	8	27	-27	2	5	8	24	24
-8	10	7	13	14	-1	13	7	10	-9	-3	1	8	41	-38	2	3	8	13	-13	3	5	8	4	4
-7	10	7	18	18	0	13	7	8	-6	-2	1	8	69	-66	3	3	8	13	-12	4	5	8	9	8

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
5	5	8	13	13	-2	8	8	12	-14	3	10	8	4	3	0	14	8	5	-4	-10	3	9	16	18
-8	6	8	9	9	-1	8	8	21	-22	4	10	8	4	3	-10	1	9	7	-7	-9	3	9	11	12
-7	6	8	6	-4	0	8	8	29	-26	-9	11	8	7	-8	-9	1	9	9	-10	-8	3	9	8	8
-6	6	8	12	-11	1	8	8	27	-25	-8	11	8	5	-6	-8	1	9	30	-33	-7	3	9	17	18
-4	6	8	11	-13	2	8	8	19	-17	-7	11	8	6	-7	-7	1	9	38	-37	-6	3	9	27	26
-2	6	8	9	-8	3	8	8	20	-17	-6	11	8	8	-8	-6	1	9	8	8	-5	3	9	24	21
-2	6	8	14	-15	4	8	8	23	-20	-5	11	8	11	-12	-4	1	9	45	-42	-4	3	9	3	0
-1	6	8	4	-3	5	8	8	13	-11	-4	11	8	11	-11	-3	1	9	6	8	-3	3	9	13	11
0	6	8	11	-11	-10	9	8	10	-12	-3	11	8	8	-9	-2	1	9	33	35	-1	3	9	9	-10
1	6	8	3	2	-9	9	8	12	-14	-2	11	8	6	-5	-1	1	9	12	-11	0	3	9	15	-15
2	6	8	4	-4	-8	9	8	19	-21	-1	11	8	8	-8	0	1	9	6	7	1	3	9	4	-4
3	6	8	6	-5	-7	9	8	16	-18	0	11	8	11	-9	1	1	9	25	24	2	3	9	19	-18
-10	7	8	10	12	-6	9	8	25	-25	1	11	8	10	-9	2	1	9	15	13	3	3	9	22	-19
-9	7	8	14	14	-5	9	8	38	-38	2	11	8	6	-5	3	1	9	3	2	4	3	9	15	-13
-8	7	8	7	7	-4	9	8	37	-38	3	11	8	3	-3	4	1	9	12	11	5	3	9	7	-5
-7	7	8	15	15	-3	9	8	30	-30	-5	12	8	9	9	5	1	9	16	13	6	3	9	7	-7
-6	7	8	33	33	-2	9	8	25	-26	-3	12	8	5	5	6	1	9	8	6	-10	4	9	7	-7
-5	7	8	23	23	-1	9	8	23	-25	-2	12	8	15	13	-10	2	9	22	24	-9	4	9	4	4
-3	7	8	45	44	0	9	8	29	-25	-1	12	8	14	14	-9	2	9	31	34	-8	4	9	4	5
-2	7	8	47	48	1	9	8	14	-12	0	12	8	9	8	-8	2	9	52	50	-7	4	9	9	-8
-1	7	8	22	23	2	9	8	11	-9	1	12	8	13	10	-7	2	9	48	44	-6	4	9	16	-14
0	7	8	20	18	3	9	8	10	-10	2	12	8	13	11	-6	2	9	72	65	-5	4	9	19	20
1	7	8	16	15	4	9	8	6	-6	3	12	8	11	9	-5	2	9	103	97	-4	4	9	18	-16
2	7	8	11	10	-8	10	8	4	4	-7	13	8	13	12	-4	2	9	114	109	-3	4	9	35	-35
3	7	8	4	2	-7	10	8	4	-5	-6	13	8	11	11	-3	2	9	74	72	-2	4	9	8	-8
4	7	8	6	6	-6	10	8	4	4	-5	13	8	13	12	-2	2	9	98	104	-1	4	9	12	-13
5	7	8	5	5	-5	10	8	11	11	-4	13	8	14	14	-1	2	9	88	96	0	4	9	26	-24
-9	8	8	3	3	-4	10	8	3	2	-3	13	8	13	12	0	2	9	64	65	2	4	9	7	5
-8	8	8	4	4	-3	10	8	4	-3	-2	13	8	15	15	1	2	9	51	48	3	4	9	5	-4
-7	8	8	4	-4	-2	10	8	7	8	-1	13	8	13	12	2	2	9	49	48	4	4	9	6	-5
-6	8	8	10	-9	-1	10	8	6	6	0	13	8	10	9	3	2	9	30	30	-10	5	9	8	10
-5	8	8	6	-8	0	10	8	5	6	1	13	8	9	8	4	2	9	15	15	-9	5	9	8	8
-4	8	8	25	-25	1	10	8	5	5	2	13	8	6	6	5	2	9	14	13	-8	5	9	9	8
-3	8	8	30	-31	2	10	8	8	7	-2	14	8	3	-3	6	2	9	11	11	-7	5	9	17	15

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-6	5	9	31	28	-5	7	9	13	-13	3	9	9	6	5	1	12	9	5	-4	-3	1	10	48	-46
-5	5	9	10	10	-3	7	9	10	-9	-10	10	9	9	10	2	12	9	6	-4	-2	1	10	57	-57
-4	5	9	8	-8	-2	7	9	3	1	-9	10	9	17	17	-8	13	9	4	3	-1	1	10	39	-41
-3	5	9	12	-12	-1	7	9	11	11	-8	10	9	16	17	-4	13	9	4	4	0	1	10	54	-51
-2	5	9	12	-12	0	7	9	13	11	-7	10	9	17	17	-2	13	9	4	-1	1	1	10	40	-35
-1	5	9	9	-12	1	7	9	11	9	-6	10	9	23	21	1	13	9	3	-3	2	1	10	30	-28
0	5	9	5	-4	2	7	9	14	12	-5	10	9	33	32	-6	14	9	8	-7	3	1	10	22	-22
1	5	9	5	-5	3	7	9	9	7	-4	10	9	27	26	-5	14	9	13	-12	4	1	10	16	-15
2	5	9	5	-4	4	7	9	9	7	-3	10	9	26	26	-4	14	9	12	-11	5	1	10	10	-9
3	5	9	7	-5	5	7	9	8	6	-2	10	9	28	28	-3	14	9	11	-10	6	1	10	8	-7
4	5	9	7	-5	-9	8	9	7	7	-1	10	9	27	28	-2	14	9	12	-11	-10	2	10	6	-5
5	5	9	5	-5	-8	8	9	10	11	0	10	9	24	21	-1	14	9	11	-10	-9	2	10	5	4
6	5	9	6	-4	-7	8	9	3	-1	1	10	9	18	16	-10	0	10	24	25	-7	2	10	25	-24
-10	6	9	16	-17	-6	8	9	6	6	2	10	9	17	15	-9	0	10	44	47	-6	2	10	9	-7
-9	6	9	20	-21	-5	8	9	13	13	3	10	9	13	11	-8	0	10	51	52	-5	2	10	15	13
-8	6	9	37	-37	-4	8	9	17	17	4	10	9	9	7	-7	0	10	55	57	-3	2	10	10	-13
-7	6	9	55	-55	-3	8	9	3	2	-9	11	9	6	6	-6	0	10	48	46	-2	2	10	18	19
-6	6	9	55	-54	-2	8	9	13	15	-8	11	9	8	9	-5	0	10	61	56	-1	2	10	21	23
-5	6	9	30	-29	-1	8	9	10	10	-7	11	9	8	8	-4	0	10	61	61	0	2	10	16	-15
-4	6	9	54	-53	0	8	9	7	6	-4	11	9	8	8	-3	0	10	29	29	1	2	10	14	-13
-3	6	9	71	-70	1	8	9	9	8	-2	11	9	6	-5	-2	0	10	42	44	2	2	10	5	4
-2	6	9	50	-52	2	8	9	12	11	0	11	9	3	-2	-1	0	10	23	24	-10	3	10	9	-10
-1	6	9	45	-48	3	8	9	4	4	1	11	9	9	-7	0	0	10	15	-15	-9	3	10	18	-19
0	6	9	64	-59	5	8	9	3	1	2	11	9	6	-5	1	0	10	7	9	-8	3	10	17	-16
1	6	9	43	-40	-10	9	9	5	-5	3	11	9	4	-2	2	0	10	21	21	-7	3	10	26	-23
2	6	9	23	-22	-9	9	9	9	-8	-9	12	9	3	-1	3	0	10	5	3	-6	3	10	39	-35
3	6	9	22	-20	-8	9	9	5	-5	-8	12	9	6	-6	4	0	10	8	-8	-5	3	10	30	-28
4	6	9	20	-18	-7	9	9	3	-2	-7	12	9	7	-7	-10	1	10	17	-19	-4	3	10	38	-36
5	6	9	11	-9	-6	9	9	8	-7	-6	12	9	7	-7	-9	1	10	19	-20	-3	3	10	47	-47
-10	7	9	8	-10	-5	9	9	4	-3	-5	12	9	10	-9	-8	1	10	32	-31	-2	3	10	54	-57
-9	7	9	8	-8	-4	9	9	7	6	-4	12	9	7	-7	-7	1	10	35	-37	-1	3	10	23	-26
-8	7	9	9	-10	-2	9	9	5	-4	-3	12	9	4	-3	-6	1	10	55	-54	0	3	10	31	-29
-7	7	9	8	-8	-1	9	9	12	13	-2	12	9	10	-9	-5	1	10	51	-46	1	3	10	48	-45
-6	7	9	16	-17	2	9	9	5	2	-1	12	9	7	-5	-4	1	10	40	-35	2	3	10	24	-22

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	3	10	10	-9	-9	6	10	7	7	-10	9	10	8	-9	-9	12	10	9	-9	2	1	11	18	-16
4	3	10	14	-14	-8	6	10	10	10	-9	9	10	5	-6	-8	12	10	11	-11	4	1	11	5	-4
5	3	10	11	-11	-7	6	10	4	4	-8	9	10	5	-6	-7	12	10	9	-10	5	1	11	4	-5
-10	4	10	28	-32	-6	6	10	14	13	-7	9	10	12	-13	-6	12	10	13	-12	-9	2	11	5	-5
-9	4	10	27	-27	-4	6	10	5	-7	-6	9	10	22	-22	-5	12	10	15	-14	-7	2	11	11	10
-8	4	10	34	-33	-2	6	10	3	-5	-5	9	10	25	-27	-4	12	10	11	-11	-6	2	11	27	26
-7	4	10	40	-37	-1	6	10	4	6	-4	9	10	23	-26	-3	12	10	5	-5	-5	2	11	28	26
-6	4	10	63	-61	0	6	10	4	5	-3	9	10	31	-31	-2	12	10	8	-8	-4	2	11	43	40
-5	4	10	50	-47	3	6	10	4	3	-2	9	10	31	-32	-1	12	10	6	-6	-3	2	11	44	47
-4	4	10	40	-36	-8	7	10	12	12	-1	9	10	17	-18	1	12	10	4	-1	-2	2	11	39	45
-3	4	10	37	-38	-7	7	10	18	20	0	9	10	20	-18	-8	13	10	5	5	-1	2	11	20	21
-2	4	10	14	-15	-6	7	10	9	8	1	9	10	22	-19	-7	13	10	8	7	0	2	11	45	42
-1	4	10	16	-17	-5	7	10	23	21	2	9	10	20	-17	-6	13	10	6	7	1	2	11	43	38
0	4	10	20	-20	-4	7	10	20	20	3	9	10	12	-10	-5	13	10	10	9	2	2	11	27	24
1	4	10	11	-10	-3	7	10	17	17	4	9	10	10	-8	-4	13	10	10	9	3	2	11	22	20
2	4	10	5	4	-2	7	10	17	15	-9	10	10	6	-7	-3	13	10	11	11	4	2	11	20	19
3	4	10	4	1	-1	7	10	33	35	-8	10	10	5	-6	-2	13	10	14	13	5	2	11	11	10
-10	5	10	3	2	0	7	10	28	25	-5	10	10	6	-5	-1	13	10	13	12	-10	3	11	20	20
-9	5	10	8	9	1	7	10	9	8	-4	10	10	4	-5	0	13	10	14	11	-9	3	11	22	22
-8	5	10	28	27	2	7	10	12	12	-2	10	10	9	-10	-5	14	10	3	3	-8	3	11	41	40
-7	5	10	36	33	3	7	10	16	14	-1	10	10	7	-7	-4	14	10	4	4	-7	3	11	37	35
-6	5	10	38	39	4	7	10	10	8	0	10	10	6	4	-3	14	10	4	4	-6	3	11	45	43
-5	5	10	27	26	-10	8	10	14	15	-9	11	10	6	-5	-10	1	11	19	-23	-5	3	11	61	58
-4	5	10	67	68	-9	8	10	15	17	-8	11	10	4	-3	-9	1	11	30	-31	-4	3	11	80	77
-3	5	10	41	42	-8	8	10	17	20	-7	11	10	4	-5	-8	1	11	27	-28	-3	3	11	53	54
-2	5	10	23	27	-7	8	10	28	28	-6	11	10	4	-4	-7	1	11	42	-45	-2	3	11	29	32
-1	5	10	40	45	-6	8	10	29	30	-5	11	10	6	-6	-6	1	11	67	-68	-1	3	11	34	38
0	5	10	48	46	-5	8	10	24	24	-4	11	10	9	-8	-5	1	11	52	-51	0	3	11	32	32
1	5	10	20	19	-4	8	10	21	22	-3	11	10	10	-9	-4	1	11	45	-43	1	3	11	11	9
2	5	10	22	20	-3	8	10	27	27	-2	11	10	4	-3	-3	1	11	54	-54	2	3	11	7	7
3	5	10	25	22	-2	8	10	17	18	-1	11	10	9	-8	-2	1	11	56	-62	3	3	11	10	10
4	5	10	15	14	0	8	10	12	11	0	11	10	10	-8	-1	1	11	22	-24	5	3	11	4	1
5	5	10	9	8	1	8	10	6	6	1	11	10	11	-9	0	1	11	7	-6	-10	4	11	8	8
-10	6	10	6	8	2	8	10	4	-2	2	11	10	8	-7	1	1	11	24	-23	-9	4	11	5	-4

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-8	4	11	6	-4	-1	6	11	37	-41	-3	9	11	14	-15	0	12	11	4	-4	0	1	12	13	-10
-7	4	11	15	15	0	6	11	25	-21	-2	9	11	8	-8	-6	13	11	6	5	1	1	12	8	-6
-6	4	11	5	-4	1	6	11	20	-19	-1	9	11	7	-9	-5	13	11	4	5	2	1	12	11	-11
-5	4	11	10	-8	2	6	11	28	-25	0	9	11	11	-10	-4	13	11	4	3	3	1	12	12	-9
-3	4	11	9	9	3	6	11	16	-13	2	9	11	5	-4	-3	13	11	7	6	4	1	12	7	-5
-2	4	11	11	-14	4	6	11	9	-9	3	9	11	6	-4	-2	13	11	6	6	5	1	12	4	-3
-1	4	11	15	-16	-10	7	11	16	-17	-7	10	11	9	9	-1	13	11	3	3	-10	2	12	3	5
0	4	11	5	-3	-9	7	11	18	-19	-6	10	11	6	5	-4	14	11	5	-4	-9	2	12	10	-11
2	4	11	10	-10	-8	7	11	31	-31	-5	10	11	9	8	-3	14	11	6	-6	-8	2	12	12	-11
3	4	11	4	-2	-7	7	11	28	-26	-4	10	11	12	12	-10	0	12	33	38	-6	2	12	6	-7
-10	5	11	13	15	-6	7	11	33	-34	-3	10	11	16	16	-9	0	12	31	33	-5	2	12	13	-15
-9	5	11	20	19	-5	7	11	37	-37	-2	10	11	10	10	-8	0	12	48	49	-4	2	12	3	-3
-8	5	11	27	25	-4	7	11	34	-36	-1	10	11	11	10	-7	0	12	86	88	-3	2	12	11	12
-7	5	11	28	26	-3	7	11	28	-28	0	10	11	15	12	-6	0	12	70	67	1	2	12	3	-3
-6	5	11	35	35	-2	7	11	24	-27	1	10	11	15	12	-5	0	12	27	28	2	2	12	9	-9
-5	5	11	46	47	-1	7	11	24	-26	2	10	11	13	10	-4	0	12	73	75	3	2	12	3	-3
-4	5	11	34	35	0	7	11	22	-20	-10	11	11	9	10	-3	0	12	82	86	4	2	12	5	4
-3	5	11	15	15	1	7	11	10	-10	-9	11	11	14	14	-2	0	12	55	65	-10	3	12	15	17
-2	5	11	14	15	2	7	11	9	-9	-8	11	11	13	14	-1	0	12	30	36	-9	3	12	16	16
-1	5	11	17	20	3	7	11	9	-8	-7	11	11	16	17	0	0	12	48	48	-8	3	12	5	4
0	5	11	20	18	4	7	11	4	-3	-6	11	11	17	17	1	0	12	42	41	-7	3	12	7	8
1	5	11	14	12	-5	8	11	9	-8	-5	11	11	15	14	2	0	12	20	18	-6	3	12	15	13
2	5	11	10	9	-4	8	11	4	5	-4	11	11	14	13	3	0	12	18	16	-5	3	12	3	-2
3	5	11	8	7	-3	8	11	10	9	-3	11	11	14	14	4	0	12	16	15	-4	3	12	17	-16
4	5	11	4	5	-2	8	11	8	9	-2	11	11	18	19	5	0	12	8	6	-3	3	12	6	7
-10	6	11	4	5	0	8	11	11	11	-1	11	11	9	10	-10	1	12	12	14	-2	3	12	8	9
-9	6	11	7	-8	1	8	11	10	10	0	11	11	6	7	-9	1	12	18	20	-1	3	12	8	-9
-8	6	11	9	-8	-10	9	11	6	-6	1	11	11	11	10	-8	1	12	3	-2	0	3	12	14	-13
-7	6	11	6	-6	-9	9	11	8	-9	2	11	11	7	7	-7	1	12	5	2	1	3	12	6	-4
-6	6	11	23	-23	-8	9	11	13	-13	-6	12	11	3	-2	-6	1	12	21	20	2	3	12	7	-5
-5	6	11	24	-24	-7	9	11	13	-14	-5	12	11	5	-3	-5	1	12	3	3	3	3	12	12	-10
-4	6	11	12	-12	-6	9	11	6	-6	-4	12	11	4	-3	-4	1	12	4	-2	4	3	12	8	-6
-3	6	11	7	-5	-5	9	11	13	-13	-2	12	11	7	-6	-2	1	12	9	-10	-10	4	12	29	-30
-2	6	11	30	-31	-4	9	11	18	-18	-1	12	11	4	-4	-1	1	12	5	-4	-9	4	12	35	-33

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-8	4	12	44	-43	1	6	12	4	3	-3	9	12	3	-4	-6	1	13	25	-23	-1	3	13	22	25
-7	4	12	33	-30	3	6	12	5	4	-1	9	12	5	-4	-5	1	13	32	-32	0	3	13	23	22
-6	4	12	61	-57	-10	7	12	4	-5	0	9	12	7	-6	-4	1	13	52	-55	1	3	13	24	23
-5	4	12	72	-61	-9	7	12	6	-7	1	9	12	4	-3	-3	1	13	34	-36	2	3	13	18	16
-4	4	12	65	-66	-8	7	12	16	-18	2	9	12	8	-6	-2	1	13	30	-35	3	3	13	9	7
-3	4	12	48	-52	-7	7	12	6	-5	-10	10	12	6	-6	-1	1	13	32	-35	4	3	13	8	7
-2	4	12	45	-49	-6	7	12	7	6	-8	10	12	4	-4	0	1	13	31	-28	-9	4	13	9	9
-1	4	12	44	-49	-4	7	12	12	-12	-7	10	12	11	-11	1	1	13	15	-15	-8	4	13	12	13
0	4	12	37	-35	-3	7	12	3	3	-6	10	12	6	-7	2	1	13	11	-11	-7	4	13	11	-11
1	4	12	23	-20	-2	7	12	7	6	-4	10	12	12	-12	3	1	13	15	-13	-6	4	13	5	-4
2	4	12	20	-19	-1	7	12	4	4	-3	10	12	9	-9	4	1	13	10	-9	-5	4	13	20	20
3	4	12	17	-16	1	7	12	8	7	-2	10	12	7	-7	-10	2	13	31	-32	-4	4	13	6	5
4	4	12	11	-9	2	7	12	9	7	0	10	12	7	-5	-9	2	13	36	-39	-2	4	13	7	8
-10	5	12	13	-13	3	7	12	4	3	1	10	12	7	-5	-8	2	13	36	-38	-1	4	13	6	6
-9	5	12	7	-7	-10	8	12	8	9	-7	11	12	4	5	-7	2	13	47	-47	0	4	13	8	-6
-8	5	12	24	-23	-9	8	12	16	17	-6	11	12	5	5	-6	2	13	51	-51	1	4	13	7	-5
-7	5	12	19	-18	-8	8	12	24	24	-5	11	12	4	3	-5	2	13	32	-31	-10	5	13	13	13
-6	5	12	13	14	-7	8	12	26	26	-3	11	12	4	-3	-4	2	13	26	-24	-9	5	13	17	16
-5	5	12	3	1	-6	8	12	27	29	1	11	12	4	-3	-3	2	13	25	-25	-8	5	13	16	13
-4	5	12	4	-1	-5	8	12	40	40	-9	12	12	7	-6	-2	2	13	11	-12	-7	5	13	19	17
-2	5	12	11	11	-4	8	12	40	42	-8	12	12	9	-9	-1	2	13	11	-12	-6	5	13	18	19
-1	5	12	6	6	-3	8	12	33	35	-7	12	12	16	-16	0	2	13	10	-8	-5	5	13	22	21
1	5	12	12	10	-2	8	12	30	32	-6	12	12	15	-15	1	2	13	4	-4	-4	5	13	23	22
2	5	12	12	10	-1	8	12	22	24	-5	12	12	13	-13	2	2	13	5	3	-3	5	13	21	22
4	5	12	8	7	0	8	12	21	18	-4	12	12	15	-14	3	2	13	4	3	-2	5	13	19	20
-10	6	12	5	6	1	8	12	16	14	-3	12	12	16	-17	-10	3	13	15	15	-1	5	13	18	20
-9	6	12	4	3	2	8	12	16	14	-2	12	12	12	-12	-9	3	13	19	19	0	5	13	18	17
-8	6	12	14	15	3	8	12	9	8	-1	12	12	11	-11	-8	3	13	14	13	1	5	13	17	15
-7	6	12	6	5	-10	9	12	7	9	0	12	12	12	-10	-7	3	13	11	8	2	5	13	14	13
-6	6	12	18	18	-9	9	12	9	10	-6	13	12	5	-5	-6	3	13	47	46	3	5	13	9	7
-5	6	12	9	8	-8	9	12	5	5	-5	13	12	4	-2	-5	3	13	43	42	-10	6	13	14	15
-3	6	12	3	2	-7	9	12	6	6	-10	1	13	8	-8	-4	3	13	36	39	-9	6	13	26	25
-1	6	12	5	5	-6	9	12	11	12	-8	1	13	25	-25	-3	3	13	45	47	-8	6	13	39	38
0	6	12	7	6	-4	9	12	5	-6	-7	1	13	36	-37	-2	3	13	44	50	-7	6	13	24	22

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-6	6	13	18	18	-4	9	13	5	-4	-8	0	14	28	29	-2	2	14	3	5	-9	5	14	25	-26
-5	6	13	32	32	-3	9	13	14	-15	-7	0	14	15	15	-1	2	14	8	8	-8	5	14	35	-35
-4	6	13	19	20	-2	9	13	12	-12	-6	0	14	8	10	0	2	14	7	-7	-7	5	14	32	-32
-3	6	13	10	11	-1	9	13	7	-8	-5	0	14	24	26	1	2	14	8	-7	-6	5	14	34	-34
-2	6	13	17	19	0	9	13	8	-6	-4	0	14	22	22	3	2	14	4	1	-5	5	14	29	-29
-1	6	13	9	10	1	9	13	8	-7	-3	0	14	3	-1	-10	3	14	21	23	-4	5	14	14	-14
0	6	13	3	-1	2	9	13	7	-5	-2	0	14	34	40	-9	3	14	15	17	-3	5	14	27	-28
-10	7	13	10	-9	-10	10	13	11	-13	-1	0	14	34	39	-8	3	14	28	30	-2	5	14	27	-31
-9	7	13	17	-16	-9	10	13	11	-11	0	0	14	23	22	-7	3	14	42	43	-1	5	14	9	-11
-8	7	13	22	-20	-8	10	13	10	-11	1	0	14	20	19	-6	3	14	23	21	0	5	14	8	-8
-7	7	13	14	-15	-7	10	13	10	-11	2	0	14	20	19	-5	3	14	22	21	1	5	14	14	-13
-6	7	13	27	-27	-6	10	13	13	-13	3	0	14	13	12	-4	3	14	37	37	2	5	14	9	-8
-5	7	13	23	-21	-5	10	13	11	-10	-10	1	14	22	24	-3	3	14	25	24	-8	6	14	5	6
-4	7	13	20	-22	-4	10	13	8	-10	-9	1	14	29	31	-2	3	14	13	14	-6	6	14	9	9
-3	7	13	26	-27	-3	10	13	7	-6	-8	1	14	37	38	-1	3	14	17	18	-5	6	14	5	3
-2	7	13	27	-29	-2	10	13	8	-8	-7	1	14	34	32	0	3	14	15	14	-4	6	14	3	3
-1	7	13	20	-22	-1	10	13	5	-6	-6	1	14	41	40	1	3	14	5	5	-1	6	14	3	3
0	7	13	23	-20	0	10	13	5	-5	-5	1	14	36	38	2	3	14	5	5	0	6	14	4	2
1	7	13	19	-16	-10	11	13	5	5	-4	1	14	37	39	3	3	14	4	4	2	6	14	4	3
2	7	13	13	-12	-9	11	13	6	6	-3	1	14	19	21	-10	4	14	5	-6	-10	7	14	9	-10
3	7	13	8	-7	-8	11	13	10	10	-2	1	14	11	14	-9	4	14	4	-4	-9	7	14	18	-19
-10	8	13	4	-5	-7	11	13	15	15	-1	1	14	20	25	-8	4	14	13	-13	-8	7	14	15	-17
-8	8	13	3	0	-6	11	13	10	10	0	1	14	21	19	-7	4	14	10	-9	-7	7	14	14	-15
-7	8	13	11	-11	-5	11	13	11	11	1	1	14	10	10	-6	4	14	18	-17	-6	7	14	23	-25
-6	8	13	10	-10	-4	11	13	17	16	2	1	14	4	5	-5	4	14	17	-15	-5	7	14	19	-19
-5	8	13	4	-4	-3	11	13	13	12	3	1	14	7	6	-4	4	14	24	-25	-4	7	14	10	-11
-4	8	13	6	-6	-2	11	13	12	12	-10	2	14	7	-6	-3	4	14	26	-29	-3	7	14	12	-13
-3	8	13	9	-9	-1	11	13	13	12	-9	2	14	6	-5	-2	4	14	23	-26	-2	7	14	15	-15
-1	8	13	3	3	0	11	13	14	11	-8	2	14	3	5	-1	4	14	19	-21	-1	7	14	6	-6
-10	9	13	4	-5	-6	12	13	4	4	-7	2	14	3	-3	0	4	14	23	-21	1	7	14	5	-4
-9	9	13	9	-11	-5	13	13	4	4	-6	2	14	6	-6	1	4	14	20	-16	2	7	14	5	-4
-7	9	13	7	-5	-4	13	13	4	3	-5	2	14	9	8	2	4	14	16	-14	-8	8	14	4	-1
-6	9	13	12	-10	-3	13	13	4	4	-4	2	14	5	-6	3	4	14	11	-10	-7	8	14	8	8
-5	9	13	9	-9	-9	0	14	14	16	-3	2	14	9	-8	-10	5	14	22	-23	-6	8	14	12	12

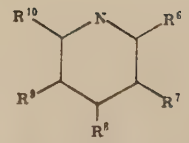
Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-5	8	14	10	11	-2	12	14	9	-8	-5	3	15	4	-5	0	6	15	20	19	-9	11	15	4	-2
-4	8	14	17	18	-6	13	14	9	-9	-4	3	15	14	18	1	6	15	17	15	-8	11	15	4	-5
-3	8	14	21	22	-5	13	14	9	-8	-3	3	15	6	6	2	6	15	10	8	-2	11	15	5	4
-2	8	14	13	14	-4	13	14	11	-11	-1	3	15	8	8	-10	7	15	6	8	-8	12	15	5	5
-1	8	14	12	12	-10	1	15	8	8	0	3	15	15	12	-9	7	15	8	8	-7	12	15	5	4
0	8	14	17	14	-9	1	15	11	13	1	3	15	7	4	-8	7	15	3	3	-6	12	15	4	4
1	8	14	12	10	-8	1	15	15	16	2	3	15	5	5	-6	7	15	4	4	-5	12	15	4	2
-10	9	14	13	14	-7	1	15	8	9	-10	4	15	7	7	-5	7	15	9	10	-4	12	15	5	5
-9	9	14	14	14	-6	1	15	5	-5	-8	4	15	6	7	-3	7	15	5	-4	-10	0	16	15	-18
-8	9	14	17	18	-5	1	15	3	-3	-7	4	15	4	4	-2	7	15	3	-4	-9	0	16	22	-23
-7	9	14	19	19	-4	1	15	7	7	-6	4	15	7	6	-1	7	15	8	-8	-8	0	16	31	-32
-6	9	14	20	21	-2	1	15	15	-17	-4	4	15	5	4	0	7	15	10	-9	-7	0	16	18	-16
-5	9	14	19	20	-1	1	15	6	-6	-3	4	15	16	17	1	7	15	5	-4	-6	0	16	18	-17
-4	9	14	20	22	1	1	15	10	-9	-2	4	15	7	8	-9	8	15	6	-5	-5	0	16	29	-31
-3	9	14	12	12	2	1	15	7	-6	-1	4	15	3	-2	-8	8	15	7	-6	-4	0	16	21	-25
-2	9	14	9	9	-10	2	15	22	-25	0	4	15	5	3	-7	8	15	5	-4	-3	0	16	15	-18
-1	9	14	11	12	-9	2	15	30	-32	1	4	15	3	2	-6	8	15	7	-8	-2	0	16	9	-11
0	9	14	11	10	-8	2	15	43	-45	-10	5	15	6	-5	-5	8	15	10	-10	-1	0	16	8	-11
1	9	14	4	4	-7	2	15	45	-47	-9	5	15	3	-3	-4	8	15	7	-8	0	0	16	5	4
-0	10	14	4	-3	-6	2	15	56	-58	-6	5	15	8	-10	-2	8	15	4	-5	1	0	16	5	4
-5	10	14	6	-7	-5	2	15	57	-60	-2	5	15	3	1	-1	8	15	5	-6	-10	1	16	14	14
-4	10	14	8	-9	-4	2	15	50	-55	0	5	15	7	6	-10	9	15	4	4	-9	1	16	19	19
-2	10	14	4	-5	-3	2	15	32	-36	1	5	15	7	5	-6	9	15	4	3	-8	1	16	24	25
-1	10	14	4	-3	-2	2	15	29	-34	2	5	15	4	3	0	9	15	6	-3	-7	1	16	18	19
-9	11	14	5	5	-1	2	15	26	-30	-10	6	15	22	22	-10	10	15	11	-12	-6	1	16	28	31
-8	11	14	7	7	0	2	15	22	-19	-9	6	15	21	20	-9	10	15	14	-15	-5	1	16	26	27
-7	11	14	9	10	1	2	15	17	-15	-8	6	15	28	29	-8	10	15	13	-14	-4	1	16	22	25
-6	11	14	9	9	2	2	15	14	-12	-7	6	15	41	41	-7	10	15	13	-12	-3	1	16	16	19
-5	11	14	10	10	3	2	15	8	-7	-6	6	15	38	42	-6	10	15	16	-16	-2	1	16	19	24
-4	11	14	5	5	-10	3	15	11	-13	-5	6	15	24	25	-5	10	15	18	-18	-1	1	16	17	21
-6	12	14	5	-3	-9	3	15	14	-14	-4	6	15	25	28	-4	10	15	15	-16	0	1	16	16	14
-5	12	14	8	-8	-8	3	15	7	-8	-3	6	15	32	36	-3	10	15	13	-13	1	1	16	14	13
-4	12	14	4	-4	-7	3	15	8	-9	-2	6	15	23	25	-2	10	15	11	-13	2	1	16	10	10
-3	12	14	5	-5	-6	3	15	10	-10	-1	6	15	13	14	-1	10	15	12	-12	-10	2	16	4	4

Tab. 25 Fortsetzung

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-9	2	16	11	-14	-3	4	16	11	12	-4	7	16	15	-16	-9	11	16	4	2	-1	7	17	5	6
-7	2	16	14	14	-2	4	16	5	7	-3	7	16	13	-14	-7	11	16	6	6	0	7	17	5	5
-6	2	16	11	10	-1	4	16	4	5	-2	7	16	7	-7	-6	11	16	4	6	-10	8	17	5	-5
-5	2	16	3	-1	0	4	16	4	4	-1	7	16	9	-8	-5	11	16	7	9	-6	8	17	5	-6
-4	2	16	8	-8	2	4	16	4	-3	0	7	16	10	-8	-4	11	16	5	5	-4	8	17	4	-5
-3	2	16	5	7	-10	5	16	10	-10	-10	8	16	16	-18	-3	11	16	5	5	-2	8	17	4	-2
-1	2	16	4	-4	-9	5	16	6	-7	-9	8	16	12	-13	-8	12	16	8	8	-10	9	17	7	8
-10	3	16	13	15	-8	5	16	26	-26	-8	8	16	15	-17	-7	12	16	7	6	-9	9	17	4	4
-9	3	16	15	17	-7	5	16	25	-25	-7	8	16	16	-16	-6	12	16	5	7	-8	9	17	7	7
-8	3	16	8	8	-6	5	16	17	-19	-6	8	16	12	-13	-5	12	16	5	6	-7	9	17	8	7
-7	3	16	15	16	-5	5	16	19	-20	-5	8	16	8	-8	-4	12	16	6	6	-6	9	17	4	3
-6	3	16	23	25	-4	5	16	25	-27	-4	8	16	8	-8	-5	6	17	14	16	-4	9	17	7	8
-5	3	16	25	27	-3	5	16	21	-23	-3	8	16	7	-7	-4	6	17	13	14	-3	9	17	6	7
-4	3	16	20	22	-2	5	16	15	-16	-2	8	16	4	-5	-3	6	17	11	11	-2	9	17	4	6
-3	3	16	19	21	-1	5	16	14	-15	-10	9	16	7	9	-2	6	17	13	14	-8	10	17	5	-2
-2	3	16	19	22	0	5	16	18	-16	-9	9	16	10	10	-1	6	17	13	15	-6	10	17	4	-4
-1	3	16	11	12	1	5	16	10	-9	-8	9	16	8	8	0	6	17	12	11	-5	10	17	7	-6
0	3	16	9	8	-9	6	16	6	-5	-7	9	16	9	9	-10	7	17	16	17	-4	10	17	7	-7
1	3	16	13	11	-7	6	16	4	-4	-6	9	16	19	20	-9	7	17	15	16	-3	10	17	8	-8
2	3	16	10	8	-5	6	16	4	-6	-5	9	16	19	19	-8	7	17	19	20	-2	10	17	7	-7
-10	4	16	22	24	-4	6	16	4	-3	-4	9	16	14	15	-7	7	17	18	19	-9	11	17	9	-10
-9	4	16	22	23	1	6	16	4	-1	-3	9	16	11	12	-6	7	17	15	17	-8	11	17	8	-9
-8	4	16	18	19	-9	7	16	4	-4	-2	9	16	12	13	-5	7	17	16	18	-7	11	17	9	-9
-7	4	16	21	22	-8	7	16	10	-12	-1	9	16	10	10	-4	7	17	16	19	-6	11	17	12	-12
-6	4	16	18	19	-7	7	16	13	-14	-9	10	16	5	4	-3	7	17	11	13	-5	11	17	8	-8
-5	4	16	17	18	-6	7	16	12	-14	-8	10	16	6	6	-2	7	17	6	8	-4	11	17	7	-8
-4	4	16	16	17	-5	7	16	14	-15	-4	10	16	3	1										

Tab. 26 NMR-Signale der 2-Methylallyl (Basen)-Komplexe



(R^5 = CH_3)

Base	Temp.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	R^9	R^{10}
Pyridin	+45°C	6,19s	7,01s	7,01s	6,19s	7,85s	...	...	...	...	...
	-60°C	6,08s	6,77s/7,03s	6,77s/7,03s	6,08s	7,78s	...	...	...	...	...
Chinolin	+40°C	6,17s	7,03s	7,03s	6,17s	7,78s	...	...	...	...	...
	-60°C	5,92s/6,18s	6,88s/6,97s	6,88s/6,97s	5,92s/6,18s	7,67s	...	...	...	...	...
Acridin	+59°C	6,21s	7,04s	7,04s	6,21s	7,80s	...	...	...	...	...
	-55°C	5,73s/6,52s	6,72s/7,05s	6,72s/7,05s	5,73s/6,52s	7,65s	...	...	...	...	...
2-Picolin	+40°C	6,20s	7,11s	7,1 s	6,20s	7,83s	7,19s	...	...	...	...
	-60°C	6,08s(b)	7,03s	7,03s	6,08s(b)	7,77	7,14s	...	...	...	...
3-Picolin	+40°C	6,22s	7,03s	7,03s	6,22s	7,86s	...	7,66s	...	...	...
	-60°C	6,09s	6,82s/7,03s	6,82s/7,03s	6,09s	7,78s	...	7,57s	...	...	...

4-Picolin	+40°C	6,23s	7,03s	7,03s	6,23s	7,85s	...	...	7,62s	...	...
	-60°C	6,1 s	6,82s/7,04s	6,82s/7,04s	6,1 s	7,78s	...	...	7,52s	...	...
2,4-Lutidin	+60°C	6,27s	7,17s	7,17s	6,27s	7,88s	7,28s	...	7,69s	...	...
	-60°C	6,14s/6,17s	7,10s	7,10s	6,14s/6,17s	7,81s	7,24s	...	7,62s	...	...
2,5-Lutidin	+40°C	6,22s	7,13s	7,13s	6,22s	7,84s	7,25s	...	...	7,69s	...
	-60°C	6,09s/6,18s	7,03s/7,10s	7,03s/7,10s	6,09s/6,18s	7,78s	7,23s	...	...	7,64s	...
2,6-Lutidin	+60°C	6,30s	7,17 verdeckt	7,17 verdeckt	6,30s	7,88s	7,17s	...	...	...	7,17s
	-60°C	6,07s/6,33s	7,05s/7,15s	7,05s/7,15s	6,07s/6,33s	7,80s	6,95s/7,23s	...	...	...	6,95s/7,23s
3,4-Lutidin	+40°C	6,22s	7,02s	7,02s	6,22s	7,83s	...	7,73s	7,69s	...	...
	-60°C	6,13s	6,86s/7,06s	6,86s/7,06s	6,13s	7,80s	...	7,71s	7,64s	...	...
3,5-Lutidin	+40°C	6,19s	7,01s	7,01s	6,19s	7,83s	...	7,67s	...	7,67s	...
	-60°C	6,10s	6,82s/7,03s	6,82s/7,03s	6,10s	7,77s	...	7,62s	...	7,62s	...
2,4,6-Collidin	+70°C	6,23s	7,06s	7,06s	6,23s	7,87s	7,23s	...	7,72s	...	7,23s
	-60°C	6,14s	6,89s/7,05s	6,89s/7,05s	6,14s	7,80s	7,00s/7,27s	...	7,64s	...	7,00s/7,27s

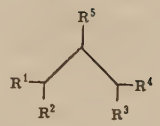
Alle ^{1}H-NMR-Spektren wurden von gesättigten Lösungen aufgenommen. Als Lösungsmittel fanden im Temperaturbereich -60°C bis +70°C Deuterochloroform, >+70°C o-Dichlorbenzol, <-60°C Methylenchlorid Verwendung. TMS war mit Ausnahme der Spektren in o-Dichlorbenzol der interne Standard.

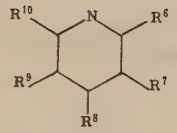
Auf Grund der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse nahmen wir die Zuordnung der Signale wie folgt vor:

(i) eine einzelne endständige Allyl-Methylgruppe nimmt immer die syn-Position ein

(ii) die syn-Protonen im Allylsystem sind vom Palladiumatom weiter entfernt als die anti-Protonen; sie erfahren durch das Metallatom eine geringere Abschirmung und treten deshalb bei tieferem Feld auf als die anti-Protonen.

Tab. 27 NMR-Signale der 1,2-Dimethylallyl (Basen)-Komplexe



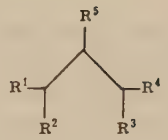


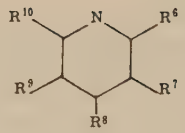
($R^1 = R^5 = CH_3$)

Base	Temp.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	R^9	R^{10}
Pyridin	+40°C	8,65d	6,22q	7,13s	6,28s	7,90s	...	...	...	...	...
	-100°C	8,63d/8,80d	6,27(b)	7,00s/7,27s	6,26s	7,94s	...	...	...	...	...
Chinolin	+35°C	8,77d	6,10q	7,16s	6,22s	7,80s	...	...	...	...	...
	-60°C	8,37d/9,15d	5,97q(b)	6,97s/7,09s	5,92s/6,20s	7,67s	...	...	...	...	...
Isochinolin	+40°C	8,61d	6,18q	7,08s	6,22s	7,85s	...	...	...	...	...
	-100°C	8,60d/8,77d	6,18(b)	6,91s/7,22s	6,18s	7,91s	...	...	...	...	...
Chinaldin	+68°C	8,82d	6,25q	7,32s	6,38s	7,90s	7,02s	...	...	...	...
	-60°C	8,42d/9,22d/ 9,29d	6,07q/6,12q	7,11s/7,28s	6,02s/6,50s/ 6,35s	7,75s/7,77s/ 7,83s	6,71s/6,74s/ 6,98s/7,01s	...	...	...	...
Acridin	+66°C	8,92(d)b	6,16q	7,23s	6,32s	7,87s	...	...	...	...	...
	-37°C	8,28d/9,60d	5,95q/6,18q	6,93s/7,27s	5,90s/6,65s	7,72s/7,75s	...	...	...	...	...

2-Picolin	+40°C	8,73d	6,28q	7,31s	6,33s	7,90s	7,20s	...	...	...	...
	-60°C	8,51d/8,97d	6,21q(b)	7,07s/7,27s	6,16s/6,27s	7,83s	7,16s	...	...	...	...
3-Picolin	+40°C	8,68d	6,32q	7,17s	6,33s	7,92s	...	7,66s	...	...	...
	-60°C	8,53d/8,75d	6,20(b)	7,00s/7,17s	6,17s/ 6,22s verdeckt	7,85s	...	7,58s	...	...	...
4-Picolin	+40°C	8,64d	6,25q	7,17s	6,32s	7,90s	...	...	7,60s	...	...
	-60°C	8,53d/8,73d	6,17q(b)	7,02s/7,17s	6,13s/6,22s	7,85s	...	...	7,53s	...	...
2,4-Lutidin	+45°C	8,80d	6,47q	7,45s	6,50s	8,00s	7,37s	...	7,77s	...	...
	-40°C	8,58d/9,02d	6,40(b)	7,27s/7,43s	6,35s/6,47s	7,95s	7,35s	...	7,70s	...	...
2,5-Lutidin	+40°C	8,71d	6,27q	7,31s	6,33s	7,88s	7,27s	...	...	7,70s	...
	-60°C	8,51d/8,95d	6,20q(b)	7,22/7,39s verdeckt	6,17s/6,28s	7,82s	7,22s	...	...	7,64s	...
2,6-Lutidin	+60°C	8,77d	6,33q	7,38s	6,44s	7,93s	7,17s	...	...	...	7,19s
	-60°C	8,52d/9,04d	6,27q	7,20/7,34s verdeckt	6,19s/6,47s	7,87s	6,95s/6,96s 7,22s/7,23s	...	...	...	6,95s/6,96s 7,22s/7,23s
3,4-Lutidin	+40°C	8,65d	6,27q	7,18s	6,33s	7,90s	...	7,74s	7,70s	...	...
	-60°C	8,53d/8,77d	6,22q(b)	7,07s/7,20s	6,18s/6,28s	7,87s	...	7,71s	7,66s	...	...
3,5-Lutidin	+40°C	8,67d	6,28q	7,21s	6,35s	7,92s	...	7,71s	...	7,71	...
	-60°C	8,53d/8,77d	6,20q(b)	7,07s/7,19s	6,20s/6,25s	7,85s	...	7,63s	...	7,63s	...
2,4,6-Lutidin	+66°C	8,77d	6,25q	7,37s	6,43(b)	7,92s	7,20s	...	7,72s	...	7,20s
	-60°C	8,53d/9,02d	6,29q(b)/ 6,40q(b)	verd./7,38s	6,20s/6,50s	7,88s	7,01s/7,03s 7,27s/7,29s	...	7,68s	...	7,015/7,03s 7,27s/7,29s

Tab. 28 NMR-Signale der 1,1,2-Trimethylallyl (Basen)-Komplexe



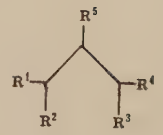


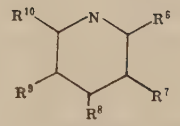
($R^1 = R^2 = R^5 = CH_3$)

Base	Temp.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	R^9	R^{10}
Pyridin	+40°C	8,55s	8,70s	6,70s	6,31s	7,92s	...	...	...	...	...
	-60°C	8,38s/8,61s	8,61s/8,68s	6,48s/6,70s	6,13s	7,83s	...	...	...	...	...
Chinolin	+40°C	8,66s	8,66s	6,76s	6,28s	7,83s	...	...	...	...	...
	-60°C	8,30s/8,72s	8,50s/9,10s	6,62s/6,73s	6,03s/6,30s	7,75s	...	...	...	...	...
Chinaldin	+60°C	8,67s	8,67s	6,85s	6,43s	7,89s	7,01				
	-60°C	8,27s/8,72s/8,78s	8,42s/8,52s 9,10s/9,18s	6,75s/ 6,90s	5,97s/6,52s	7,72s/7,80s	6,64s/6,74s 6,94s/7,01s				
Acridin	+70°C	8,66s	8,66s	6,78s	6,37s	7,86s	...	...	...	...	...
	-37°C	8,18s/8,85s	8,37s/9,50s	6,67s/6,89s	5,91s/6,47s	7,74s	...	...	...	...	...
2-Picolin	+40°C	8,71s(b)	8,71s(b)	6,87s	6,35s	7,92s	7,23s	...	...	...	...
	-60°C	8,38s/8,72s	8,60s/8,89s	6,72s/6,82s	6,15s/6,28s	7,83s	7,15s	...	...	...	...
3-Picolin	+40°C	8,55s	8,69s	6,72s	6,33s	7,92s	...	7,67s	...	...	...
	-60°C	8,39s/8,61s	8,61s/8,68s	6,57s/6,73s	6,20s	7,85s	...	7,58s	...	...	...

4-Picolin	+40°C	8,53s	8,68s	6,72s	6,34s	7,93s	...	...	7,65s	...	...
	-60°C	8,41s/8,62s	8,62s/8,69s	6,57s/6,74s	6,22s	7,87s	...	...	7,55s	...	...
2,4-Lutidin	+60°C	8,62s	8,71s	6,90s	6,39s	7,92s	7,30s	...	7,69s	...	...
	-60°C	8,40s/8,73s	8,62s/8,89s	6,77s/6,87s	6,21s/6,34s	7,86s	7,23s	...	7,61s	...	...
2,5-Lutidin	-40°C	8,57s	8,70s	6,88s	6,38s	7,92s	7,28s	...	...	7,72s	...
	-60°C	8,41s/8,73s	8,62s/8,89s	6,75s/6,87s	6,18s/6,34s	7,85s	7,24s	...	...	7,67s	...
2,6-Lutidin	+60°C	8,53s	8,69s	6,97s	6,52s	7,93s	7,22s	...	...	...	7,22s
	-60°C	8,40s/8,70s	8,62s/8,86s	6,73s/6,99s	6,18s/6,52s	7,88s	6,90s/7,16s 6,99s/7,26s	...	...	...	6,90s/7,16s 6,99s/7,26s
3,4-Lutidin	-40°C	8,53s	8,68s	6,73s	6,35s	7,91s	...	7,75s	7,72s	...	...
	-60°C	8,43s/8,62s	8,62s/8,71s	6,62s/6,77s	6,27s	7,88s	...	7,72s	7,67s	...	...
3,5-Lutidin	+40°C	8,53	8,67s	6,70s	6,31s	7,88s	...	7,68s	...	7,68s	...
	-60°C	8,40s/8,61s	8,61s/8,68s	6,56s/6,75s	6,20s	7,84s	...	7,62s	...	7,62s	...
2,4,6-Collidin	+70°C	8,54s	8,70s	6,98s	6,52s	7,95s	7,27s	...	7,76s	...	7,27s
	-37°C	8,42s/8,72s	8,64s/8,86s	6,77s/7,00s	6,21s/6,56s	7,91s	6,97s/7,22s 7,05s/7,33s	...	7,70s	...	6,97s/7,22s 7,05s/7,33s

Tab. 29 NMR-Signale der 1,2,3-Trimethylallyl (Basen)-Komplexe





($R^1 = R^4 = R^5 = CH_3$)

Base	Temp.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	R^9	R^{10}
Pyridin	+45°C	8,73d	6,45q	6,45q	8,73d	7,98s	...	...	...	...	...
	-60°C	8,55d/8,75d	6,36q	6,36q	8,55d/8,75d	7,92s	...	...	...	...	...
Chinolin	+40°C	8,84d	6,42q	6,42q	8,84d	7,95s	...	...	...	...	...
	-60°C	8,43d/9,14d	6,22(b)/6,33(b)	6,22(b)/6,33(b)	8,43d/9,14d	7,83s	...	...	...	...	...
Acridin	+66°C	8,87d	6,39q	6,39q	8,87d	7,93s	...	...	...	...	...
	-37°C	8,33d/9,56d	6,16q/6,41q	6,16q/6,41q	8,33d/9,56d	7,82s	...	...	...	...	...
2-Picolin	+40°C	8,80d	6,53q	6,53q	8,80d	7,95s	7,18s	...	...	...	...
	-60°C	8,53d/8,97d	6,42q	6,42q	8,53d/8,97d	7,88s	7,03s/7,15s	...	...	...	...
3-Picolin	+40°C	8,73d	6,48q	6,48q	8,73d	7,97s	...	7,67s	...	...	...
	-60°C	8,53d/8,77d	6,37q/6,41q	6,37q/6,41q	8,53d/8,77d	7,92s	...	7,58s	...	...	...

4-Picolin	+40°C	8,72d	6,49q	6,49q	8,72d	7,97s	...	...	7,63s	...	...
	-60°C	8,53d/8,75d	6,38q	6,38q	8,53d/8,75d	7,92s	...	...	7,56s	...	...
2,4-Lutidin	-60°C	8,81d	6,55q	6,55q	8,81d	7,98s	7,29s	...	7,70s	...	...
	-60°C	8,52d/8,96d	6,45q(b)	6,45q(b)	8,52d/8,96d	7,90s	7,15s	...	7,61s	...	...
2,5-Lutidin	+40°C	8,79d	6,53q	6,53q	8,79d	7,97s	7,27s	...	...	7,73s	...
	-60°C	8,52d/8,96d	6,41q(b)	6,41q(b)	8,52d/8,96d	7,88s	7,05s/7,22s	...	...	7,65s	...
2,6-Lutidin	+60°C	8,81d	6,55q	6,55q	8,81d	7,98s	7,25s	...	...	...	7,25s
	-60°C	8,52d/9,04d	6,45q/6,49q	6,45q/6,49q	8,52d/9,04d	7,91s	6,97s/7,22s	...	...	...	6,97s/7,22s
3,4-Lutidin	+40°C	8,71d	6,47q	6,47q	8,71d	7,97s	...	7,75s	7,72s	...	...
	-60°C	8,55d/8,78d	6,42q(b)	6,42q(b)	8,53d/8,78d	7,93s	...	7,72s	7,67s	...	...
3,5-Lutidin	+40°C	8,72d	6,48q	6,48q	8,72d	7,97s	...	7,70s	...	7,70s	...
	-60°C	8,53d/8,80d	6,41q(b)	6,41q(b)	8,53d/8,80d	7,92s	...	7,63s	...	7,63s	...
2,4,6-Collidin	+60°C	8,82d(b)	6,56q	6,56q	8,82d(b)	7,96s	7,25s	...	7,75s	...	7,25s
	-60°C	8,53d/9,03d	6,47q	6,47q	8,53d/9,03d	7,91s	7,02s/7,27s	...	7,67s	...	7,02s/7,27s

3. HMO-Berechnung der Ladungsdichten und ε_{LUMO} in N-Heteroaromaten

Die π-Elektronensysteme der aromatischen Stickstoffbasen wurden durch Störungsrechnungen 1. Ordnung aus den entsprechenden isokonjugierten Modellen erhalten (isokonjugiertes Modell für Pyridin ist Benzol, vgl. dazu (109, 110).
Störungen im π-Elektronensystem werden hervorgerufen durch das Stickstoffatom und durch Methylsubstituenten (induktiver Effekt).
Bezeichnet man das Coulomb-Integral des isokonjugierten Modells mit α_0 und das Resonanzintegral mit β_0, so ergeben sich Coulomb- und Resonanzintegral für das Heteroatom (das methylsubstituierte Kohlenstoffatom wird ebenfalls als Heteroatom behandelt) nach den Gleichungen (11) und (12) (109, 110):

$$\alpha_\mu = \alpha_0 + h_\mu \cdot \beta_0 \qquad \text{Gl. (11)}$$

$$\beta_{\mu\nu} = k_{\mu\nu} \cdot \beta_0 \qquad \text{Gl. (12)}$$

α_μ = Coulomb-Integral des Heteroatoms
$\beta_{\mu\nu}$ = Resonanzintegral des Heteroatoms
h_μ = empirischer Atomparameter
$k_{\mu\nu}$ = empirischer Bindungsparameter

Die in Tab. 30 angegebenen Parameter h_μ und $k_{\mu\nu}$ erwiesen sich als am besten geeignet (110):

Tab. 30 Parameter h_μ und $k_{\mu\nu}$ für Heteroatome

Element	h_μ	$k_{\mu\nu}$
C (C=C)	$h_C = 0{,}0$	$k_{C=C} = 1{,}0$
N	$h_N = 0{,}5$	$k_{C=N} = 1{,}0$
Methyl (induktives Modell)	$h_C = -0{,}2$	$k_{C-Me} = 0{,}0$

Die aus den Berechnungen erhaltenen Ladungsdichten und ε_{LUMO}-Werte sind im allgemeinen Teil, Abschnitte 2.3.1 und 2.3.2.1 aufgeführt.

4. Basenaustausch im Basenkomplex

a) 0,4 g (1,18 mmol) 1,2-Dimethylallyl(chinolin)-Komplex wurden in 40 ml trockenem Äther gelöst. Nach dem Abkühlen auf -78°C wurden 0,159 ml (1,18 mmol) Chinaldin zugegeben. Der Äther wurde bei 0,4-0,6 Torr und -78°C innerhalb 48 Stdn. soweit abgezogen, daß sich eine ausreichende Menge Niederschlag (ca. 0,3 g) gebildet hatte. Den Niederschlag filtrierte man in der Kälte ab, wusch mit gekühltem Äther und trocknete im Wasserstrahlvakuum (die Base ist in Äther bei -78°C gut löslich).
Das NMR-Spektrum zeigt, daß ein Gemisch von Chinolin- und Chinaldin-Komplexen entstanden war. Durch Intensitätsvergleich des Methylsignals des Chinaldins mit der des Signals der Allyl-C(2)-Methylgruppe ergab sich ein Verhältnis Chinolin zu Chinaldin von etwa 2:3.

Chinolinkomplex	Ber.	C	49,43	H	4,74	N	4,1
Chinaldinkomplex	Ber.	C	50,87	H	5,12	N	3,95
2:3	Ber.	C	50.29	H	4,97	N	4,01
	Gef.	C	50,23	H	5,13	N	4,07

b) Der gleiche Versuch wurde mit dem 1,2-Dimethylallyl(chinaldin)-Komplex unter Zugabe von Chinolin durchgeführt. Das Ergebnis war identisch mit dem von Versuch a).

5. Darstellung eines Acridinkomplexes ohne Lösungsmittel

0,50 g (1,3 mmol) Bis(2-methylallyl-palladiumchlorid) und 0,47 g (2,6 mmol) Acridin wurden in einer Reibschale trocken verrieben. Das IR-Spektrum des entstandenen Produkts (KBr-Preßling) wurde mit den Spektren von Bis(2-methylallyl-palladiumchlorid), Acridin und einem in Lösung hergestellten 2-Methylallyl(acridin)PdCl-Komplex verglichen. Dieser Vergleich zeigte, daß die in Lösung und im festen Zustand hergestellten Substanzen identisch waren. Auch die Schmelzpunkte beider Komplexe waren gleich, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

Smp.:	Bis(2-methylallyl-palladiumchlorid)	160°C (Zers.)
	Acridin	110°C
	Acridinkomplex (in Lösung hergestellt)	194°C (Zers.)
	Acridinkomplex (ohne LM hergestellt)	190°C (Zers.)

6. Verhalten von Chloro-(1-3-η-1,2-dimethylallyl)-N-pyridin-palladium im Hochvakuum

Einige mg des Pyridinkomplexes wurden bei Raumtemperatur unter Vakuum (0,2 Torr) gesetzt. Während 24 Stdn. änderte sich die Farbe der Substanz von hellgelb nach zitronengelb. Pyridin sammelte sich in einer gekühlten Vorlage an.

Smp. des Rückstands: 135-138°C (Zers.) (Lit. (23): 137-138°C)

$(C_5H_9PdCl)_2$	Ber.	C	28,46	H	4,30
	Gef.	C	28,46	H	4,27

Das NMR-Spektrum ist identisch mit dem des Bis(1,2-dimethylallyl-palladiumchlorid).

7. Dissoziation der Basenkomplexe

7.1 Osmose-Versuch

0,1 g 1,2-Dimethylallyl(pyridin)palladiumchlorid wurden in einem Porzellanschiffchen in 2,5 ml Benzol gelöst und in ein verschließbares Glasrohr gebracht. Im Glasrohr befand sich außerdem ein zweites Schiffchen mit 1,5 ml dest. Wasser. Nach fünf Tagen (bei Raumtemperatur) war das Benzol bis zur Trockne verdampft. Vom gelben Rückstand wurde eine Elementaranalyse angefertigt.

Gefunden	C	30,48	H	4,44
berechnet für Bis-Allylkomplex	C	28,46	H	4,30
berechnet für Pyridinkomplex	C	44,41	H	4,86

Aus dem gefundenen C-Wert ergab sich, daß 87 % Bis(allyl)-Komplex im Rückstand vorlagen.

7.2 Molmasse-Bestimmungen bei verschiedenen Molverhältnissen Base/Bis(allyl)-Komplex

Die Messungen wurden an 1,2-Dimethylallyl(chinolin)palladiumchlorid bei 37°C durchgeführt (Mechrolab).

7.2.1 Bereitung der Proben

In mehreren 1-ml-Meßkölbchen wurden eingewogene Mengen Bis(allyl)-Komplex in Benzol gelöst. Dazu gab man ansteigende Mengen Chinolin und füllte bis zur Eichmarke der Kölbchen mit Benzol auf. Aus den Einwaagen wurden die Molverhältnisse berechnet. Diese Molverhältnisse und die zugehörigen gemessenen Molmassen sind in Tab. 31 angegeben.

Tab. 31 Molmasse und Molverhältnisse des Systems Chinolin/Bis(1,2-dimethylallyl-palladiumchlorid)
(Der Meßfehler in den Molmassen beträgt 3 %)

Chinolin/ Bis(allyl)-Komplex	0,72	0,99	1,50	2,00	2,45	3,45	3,99	4,99	6,46
Molmasse gef.	339	311	278	254	236	211	201	191	180

7.2.2 Berechnung der theoretischen Molmassen

Reaktionsgleichung (siehe auch S. 74):

$$(a + \frac{c}{2}) \cdot \text{Bis(allyl)-Komplex} + (b + c) \cdot \text{Chinolin} \longrightarrow$$
$$a \cdot \text{Bis(allyl)-Komplex} + c \cdot \text{Chinolinkomplex} + b \cdot \text{Chinolin}$$

(a, b, c sind Molzahlen)

Molverhältnis Chinolin/Bis(allyl)-Komplex: $\frac{b + c}{a + \frac{c}{2}} = x;$

Durchschnitts-Molmasse

im Gleichgewicht: y;

Bis(allyl)-Komplex	=	422
Chinolin	=	129
Chinolinkomplex	=	340 (nicht dissoziiert)

Allgemeiner Ansatz: $y = \frac{422a + 129b + 340c}{a + b + c};$

Ansatz für vollständige Dissoziation (Kurve A, Abb. 31 S. 75):

$$a = 1; \quad c = 0;$$

$$x = \frac{b}{a} \longrightarrow b = x \quad (x \geqslant 0);$$

$$y = \frac{422 + 129x}{x + 1};$$

Ansatz für das Fehlen jeglicher Dissoziation (Kurve B, Abb. 31 S. 75)

(i) für $0 \leqslant x \leqslant 2$;

$$c = 1; \quad b = 0;$$

$$x = \frac{b + c}{\frac{c}{2} + a} = \frac{1}{0{,}5 + a};$$

$$a = \frac{1}{x} - 0{,}5;$$

$$y = \frac{129 + \frac{422}{x}}{\frac{1}{x} - 0{,}5};$$

(ii) für $x > 2$:

$$c = 1; \quad a = 0;$$

$$x = \frac{b + 1}{0{,}5};$$

$$b = \frac{x}{2} - 1;$$

$$y = \frac{422 + 129x}{x};$$

7.2.3 Berechnung der Dissoziation

Für das jeweilige Molverhältnis Chinolin/Bis(allyl)-Komplex erhält man die Dissoziation des Chinolinkomplexes in Chinolin und Bis(allyl)-Komplex nach folgender Gleichung:

$$\vartheta = \frac{y_{undiss.} - y_{exp.}}{y_{undiss.} - y_{diss.}} \cdot 100 \; [\%] \; ;$$

Die nach vorstehender Gleichung berechneten ϑ-Werte sind in Tab. 32 angegeben.

Tab. 32 Dissoziation ϑ [%] bei 37°C von 1,2-Dimethylallyl(chinolin)palladiumchlorid in Abhängigkeit vom Molverhältnis Chinolin/Bis(allyl)-Komplex (x)

x	$y_{diss.}$	$y_{undiss.}$	$y_{exp.}$	$y_{undiss.} - y_{diss.}$	$y_{undiss.} - y_{exp.}$	ϑ [%]
0,72	299	379	339	80	40	50
0,99	276	368	311	92	57	62
1,50	246	352	278	106	74	70
2,00	233	340	254	113	86	76
2,45	214	301	236	87	65	75
3,45	195	251	211	56	40	71
3,99	188	235	202	47	33	70
4,99	178	214	191	36	23	64
6,46	168	194	180	26	14	54

8. "Gemischte" Bis(allyl)-Komplexe

Im Molverhältnis 1:1 wurden 2-Methylallyl(pyridin)palladiumchlorid und das 1,2,3-Trimethyl-Homologe in Methylenchlorid gelöst. Die Lösung kühlte man auf -78°C und ließ 2 Stdn. stehen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde dreimal mit verd. Salzsäure, dann zweimal mit dest. Wasser geschüttelt, um Pyridin zu entfernen. Die org. Phase wurde mit $CaCl_2$ getrocknet, anschließend ließ man das Lösungsmittel verdampfen.

Die Problematik, das entstandene Komplexgemisch zu trennen und zu charakterisieren, ist im Allgemeinen Teil, Kap. 2.5 diskutiert worden.

Literaturverzeichnis

(1) International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 2nd Ed., Butterworths, London 1970

(2) V.F. Levdik und M.A. Porai-Koshits, Zh. Strukt.Khim. 3, 472 (1962)

(3) W.E. Oberhansli und L.F. Dahl, J.Organometal.Chem. 3, 43 (1965)

(4) A.E. Smith, Acta Crystallogr. 18, 331 (1965)

(5) G.R. Davies, R.H.B. Mais, S. OBrian und P.G. Owston, Chem.Commun. 1967, 1151

(6) B.L. Shaw und N. Sheppard, Chem.Ind. London 1961, 517

(7) S.D. Robinson und B.L. Shaw, J.Chem.Soc. 1963, 4806

(8) B.E. Mann, R. Pietropaolo und B.L. Shaw, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 22, 2390 (1973)

(9) H.C. Dehm und J.C.W. Chien, J.Amer.Chem.Soc. 82, 4429 (1960)

(10) J.C.W. Chien und H.C. Dehm, Chem. and Ind. 1961, 745

(11) J. Powell, S.D. Robinson und B.L. Shaw, Chem.Commun. 1965, 78

(12) K. Vrieze, C. Maclean, P. Cossee und C.W. Hilbers, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 85, 1077 (1966)

(13) K. Vrieze, P. Cossee, A.P. Praat und C.W. Hilbers, J.Organometal.Chem. 11, 353 (1968)

(14) K. Vrieze, A.P. Praat und P. Cossee, J.Organometal.Chem. 12, 533 (1968)

(15) W.C. Zeise, Pogg. Ann. 9, 632 (1827)

(16) W.C. Zeise, Magazin f. Pharm. 35, 105 (1830)

(17) M.S. Karash, R.C. Seyler und F.R. Mayo, J.Amer.Chem.Soc. 60, 882 (1938)

(18) J. Smidt und W. Hafner, Angew.Chem. 71, 284 (1959)

(19) R. Hüttel und J. Kratzer, Angew.Chem. 71, 456 (1959)

(20) R. Hüttel und M. Bechter, Angew.Chem. 71, 456 (1959)

(21) R. Hüttel, J. Kratzer und M. Bechter, Chem.Ber. 94, 766 (1961)

(22) R. Hüttel und H. Christ, Chem.Ber. 97, 1439 (1964)

(23) R. Hüttel und H. Christ, Chem.Ber. 96, 3101 (1963)

(24) A.D. Ketley und J.Braatz, Chem.Commun. 1968, 169

(25) R.G. Schultz, U.S. Pat. 3446825 (April 1966)

(26) C. König, Diss. Univ. München, 1969

(27) D. Morelli, R. Ugo, F. Conti und M. Donati, Chem.Commun. 1967, 801

(28) E.J. Lanpher, J.Amer.Chem.Soc. 79, 5578 (1957)

(29) S.F.A. Kettle und R. Mason, J.Organometal. Chem. 5, 573 (1966)

(30) F.C. Phillips, J.Amer.Chem.Soc. 16, 265 (1894)

(31) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Ruttinger und H. Kojer, Angew.Chem. 71, 176 (1959)

(32) R. Jira, J. Sedlmeier und J. Smidt, Liebigs Ann.Chem. 693, 99 (1966)

(33) R. Hüttel und M. McNiff, Chem.Ber. 106, 1789 (1973)

(34) M. McNiff, Diss. Univ. München, 1972

(35) M.L.H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, J.Chem.Soc. 1959, 3753

(36) V.N. Sokolov, G. Khvostic, I. YA. Poddubnyi und G.P. Kondratenkov, J.Organometal.Chem. 54, 361 (1973)

(37) J.M. Rowe, Proc.Chem.Soc. 1962, 66

(38) D.W. Moore, H.B. Jonassen, T.B. Joyner und A.J. Bertrand, Chem. and Ind. 1960, 1304

(39) F.J. Impastato und K.G. Ihrman, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3726 (1961)

(40) B.E. Mann, R. Pietropaolo und B.L. Shaw, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 22, 2390 (1973)

(41) G.E. Coates, M.L.H. Green und K.Wade, "Organometallic Compounds", Methuen, 3rd Edn., 1968, p. 46

(42) L.A. Federov, Russ.Chem.Rev. 39, 655 (1970)

(43) K.C. Ramsey, D.C. Lini und W.B. Wise, J.Amer.Chem.Soc. 90, 4275 (1968)

(44) J.K. Becconsall und S. O'Brien, Chem.Commun. 1966, 303

(45) A.N. Nesmeyanov, Yu. A. Ustynyuk, J.J. Kritskaya und G.A. Schembelov, J. Organometal. Chem. 14, 395 (1968)

(46) J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, "High Resolution NMR Spectroscopy", Pergamon, London, 1966

(47) H.C. Volger, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 88, 225 (1969)

(48) C.W. Alexander, W.R. Jackson und r. Spratt, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4990 (1970)

(49) P.M. Maitlis, "The Organic Chemistry of Palladium", Vol. I, 199 ff., Academic Press, New York and London, 1971

(50) H.C. Volger, Amer.Chem.Soc., Div.Petrol.Chem., Prepr. 14, B 72 (1969)

(51) I.I. Moiseev, E.A. Federovskaya und Ya. K. Syrkin, Russ.J.Inorg.Chem. 4, 1218 (1959)

(52) W. Hafner, H. Prigge und J. Smidt, Liebigs Ann.Chem. 693, 109 (1966)

(53) W.H. Urry und M.B. Sullivan, Amer.Chem.Soc., Div.Petrol Chem., Prepr. 14, B 131 (1969)

(54) R. Pietropaolo, P. Uguagliati, T. Boschi, B. Crociani und U. Belluco, J.Catal. 18, 358 (1970)

(55) I.A. Zakharova und I.I. Moiseev, Izv.Akad.Nauk. SSSR (Engl. Transl.) 1964, 1826

(56) J.E. Nordlander und J.D. Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 81, 1769 (1959)

(57) G.M. Whitesides, J.E. Nordlander und J.D. Roberts, Discuss. Faraday Soc. 34, 185 (1962)

(58) W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties und B.L. Howk, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1601 (1961)

(59) H.D. Kaesz, R.B. King und F.G.A. Stone, Z.Naturforsch. 15b, 682 (1960)

(60) G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter und H. Zimmermann, Angew.Chem. 78, 157 (1966)

(61) Framework Molecular Models, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1965

(62) J. Powell und B.L. Shaw, J.Chem.Soc., 1967, A 1839

(63) B.L. Shaw und E. Singleton, J.Chem.Soc., 1967, A 1683

(64) B.L. Shaw und E. Sigleton, J.Chem.Soc. 1967, A 1972

(65) G. Raper und W.S. McDonald, Chem.Commun. 1970, 655

(66) W.S. McDonald, B.E. Mann, G. Raper, B.L. Shaw und G. Shaw, Chem.Commun. 1969, 1254

(67) F.A. Cotton, J.W. Faller und A. Musco, Inorg.Chem. 6, 179 (1967)

(68) G.L. Statton und K.C. Ramey, J.Amer.Chem.Soc. 88, 1327 (1966)

(69) A. Bright, B.L. Shaw und G. Shaw, Amer.Chem.Soc., Div.Petrol.Chem., Prepr. 14, B 81 (1969)

(70) R. Mason und D.R. Russel, Chem.Commun. 1966, 26

(71) A.E. Smith, Acta Crystallogr. A 25, Suppl., 161 (1969)

(72) I.I. Chernyaev, Ann.inst.platine USSR 4, 261 (1926)

(73) I.I. Chernyaev, Ann.inst.platine USSR 4, 243 (1926); 5, 102, 118 (1927); 6, 55 (1928)

(74) F. Basolo und R.G. Pearson, Progr.Inorg.Chem. 4, 318 (1962)

(75) F. Basolo und R.G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions, 2nd Edn., Wiley, New York, 1967

(76) C.H. Langford und H.B. Gray, "Ligand Substitution Processes", W.A. Benjamin, New York, 1966

(77) Y.K. Syrkin, Bull.acad.sci. USSR Classe sci.chim. 1948, 69; C.A. 42, 5368 (1948)

(78) H.M.E. Cardwell, Chem. and Ind. 1955, 422

(79) A.A. Grinberg, Acta physicochem. USSR 3, 573 (1935)

(80) J. Chatt, L.A. Duncanson and L.M. Venanzi, J.Chem.Soc. 1955, 1955

(81) L.E. Orgel, J.Inorg.Nucl.Chem. 2, 137 (1956)

(82) F.R. Hartley, Chem.Soc.Rev. (London) 2, 163 (1973)

(83) A. Pidcock, R.E. Richards and L.M. Venanzi, J.Chem.Soc. A 1966, 1707

(84) L.M. Venanzi, Chem. in Britain 4, 162 (1968)

(85) F. DeCandia, G. Maglio, A. Musco und A.L. Segre, Inorg.Chim. Acta 2, 233 (1968)

(86) P. Ganis, G. Maglio, A. Musco und A.L. Segre, Inorg.Chim. Acta 3, 266 (1969)

(87) J.W. Faller, M.J. Incorvia und M.E. Thomsen, J.Amer.Chem.Soc. 91, 518 (1969)

(88) J.W. Faller und M.J. Incorvia, J. Organometal.Chem. 19, 13 (1969)

(89) P. Corradini, G. Maglio, A. Musco und G. Paiaro, Chem.Commun. 1966, 618

(90) J.W. Faller und M.E. Thomsen, J.Amer.Chem.Soc. 91, 6871 (1969)

(91) J.W. Faller und M.J.Mattina, Inorg.Chem. 11, 296 (1972)

(92) U.A. Gregory, J.A.J. Jarvis, B.T. Kilbourn und P.G. Owston, J.Chem.Soc. A 1970, 2770

(93) Y.P. Jeannin und D.R. Russel, Inorg.Chem. 9, 778 (1970)

(94) W.A. Spofford, E.L. Amma und C.V. Senoff, Inorg.Chem. 10, 2309 (1971)

(95) M. Colapietro und L. Zambonelli, Acta Crystallogr. B 27, 734 (1971)

(96) J.A.J. Jarvis, B.T. Kilbourn und P.G. Owston, Acta Crystallogr. B 27, 366 (1971)

(97) H.C. Clark. P.W.R. Corfield, K.R. Dixon und J.A. Ibers, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3360 (1967)

(98) B. Jovanovic und Lj. Manojlovic-Muir, J.Chem.Soc., Dalton Trans.1972, 1176

(99) E.M. Badley, J. Chatt, R.L. Richards und G.A. Sim, Chem.Commun. 1969, 1322

(100) G.G. Messmer, E.L. Amma und J.A. Ibers, Inorg.Chem. 6, 725 (1967)

(101) M.R. Collier, C. Eaborn, B. Jovanovic, M.F. Lappert, Lj. Manojlovic-Muir, K.W. Muir und M.M. Truelock, Chem.Commun. 1972, 613

(102) C. Pedone und E. Benedetti, J. Organometal.Chem. 31, 403 (1971)

(103) R. Eisenberg und J.A. Ibers, Inorg.Chem. 4, 773 (1965)

(104) R. McWeeny, R. Mason und A.D.C. Towl, Discuss. Faraday Soc. 47, 20 (1969)

(105) J. Chatt und B.L. Shaw, J.Chem.Soc. 1960, 1718

(106) G.E. Coates und F. Glockling in "Organometallic Chemistry", H. Zeiss, Ed., Amer.Chem.Soc. Monograph Series, No. 147, Amer.Chem.Soc., Washington, 1960, ch. 9

(107) A.R. Brause, F. Kaplan und M. Orchin, J.Amer.Chem. Soc. 89, 2661 (1967)

(108) D. Moras, J. Dehand und R. Weiss, C.R. Acad.Sci., Ser. C 267, 1471 (1968)

(109) E. Heilbronner und H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Verlag Chemie, Weinheim, 1970

(110) A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, 4. Print, Wiley, New York, 1967

(111) F.J. Vilesov, Dokl. Akad.Nauk. SSSR 132, 632 (1960)

(112) K. Watanabe, J.Chem.Phys. 26, 542 (1957)

(113) D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley, London and New York, 1970

(114) F.M.A. El-Sayed, M. Kasha und V. Tanaka, J.Chem.Phys. 34, 334 (1961)

(115) M.R. Basila und D. Clancy, J.Phys.Chem. 67, 1551 (1963)

(116) H.Baba, J.Omura und K. Higasi, Bull.Chem.Soc. Japan 29, 521 (1956)

(117) J. Omura, H. Baba und K. Higasi, Bull.Chem.Soc. Japan 30, 633 (1957)

(118) A.J. Yencha und M.A. El-Sayed, J.Chem.Phys. 48, 3469 (1968)

(119) M.J.S. Dewar und S.D. Worley, J.Chem.Phys. 51, 263 (1969)

(120) D.W. Turner, Adv.Phys.Org.Chem. 4, 31 (1966)

(121) K. Watanabe, T. Nakayama und J. Mottl, J.Quant.Spectry. Radiative Transfer 2, 369 (1962)

(122) J.H.D. Eland und C.J. Danby, Z.Naturforsch. 23a, 335 (1968)

(123) A. Terenin und F.J. Vilesov, Adv. Photochem. 2, 385 (1964)

(124) L.D. Isaacs, W.C. Price und R.G. Ridley, "Vacuum UV-Spectra and Molecular Ionization Potentials" in "Treshold of Space", ed. by M. Zelikoff, Pergamon Press, London, 1957, p. 143-151

(125) E. Heilbronner, M. Hornung, F.H. Pinkerton und S.F. Thames, Helv.Chim. Acta 55, 289 (1972)

(126) F. Brogli, E. Heilbronner und T. Kobayashi, Helv.Chim.Acta 55, 274 (1972)

(127) T.B. Debies und J.W. Rabalais, Inorg.Chem. 13, 308 (1974)

(128) G.J. Hoijtink und J. van Schooten, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 71, 1089 (1952)

(129) G.J. Hoijtink, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 74, 1525 (1955)

(130) J. Bergman, Trans.Faraday Soc. 50, 829 (1954)

(131) R.S. Mulliken, J.Amer.Chem.Soc. 74, 811 (1952)

(132) R.S. Mulliken, Rec.Trav.Chim. Pay-Bas 75, 845 (1956)

(133) M.R. Caira und L.R. Nassimbeni, Acta Crystallogr. B 31, 581 (1975); M. Horike, Y. Kai, N. Yasuoka und N. Kasai, J. Organometal.Chem. 86, 269 (1975); Y. Kobayashi und A. Ohsawa, Tetrahedron Lett. 1973, 2643

(134) P. Colamarino und P.L. Orioli, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1975, 1656

(135) H. Basch und H.B. Gray, Inorg.Chem. 6, 365 (1967)

(136) W.R. Mason und H.B. Gray, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5721 (1968)

(137) W.L. Jorgensen und L. Salem, "Orbitale organischer Moleküle", Verlag Chemie, Weinheim, 1974

(138) F.X. Mihm, Ph.D. Thesis, Purdue University, 1951

(139) E.A. Braude und F.C. Nachod, "Determination of Organic Structures by Physical Methods", Vol. 1, Academic Press, New York, 1955.

(140) A. Albert, R.J. Goldacre und J. Phillips, J.Chem.Soc. 1948, 2240

(141) W.W. Hartmann und E.E. Dreger, "Organic Synthesis", Coll.Vol. 2, New York, 1948, p. 150

(142) B.L. Shaw, Chem. and Ind. 1962, 1190

(143) C. Troyanowsky, Bull.Soc.Chim. France 1955, 420

(144) H. Gilman und H. Morton, Org.Reactions 8, 286 (1954)

(145) G.W. Cannon, R.C. Ellis und J.R. Leal, Organic Synthesis 31, 74 (1951)

(146) M. Julia, S. Julia und R. Guegan, Bull.Soc.Chim. France 1960, 1072

(147) G.M. Sheldrick, Cambridge, 1976, unveröffentlicht

(148) G. Binsch, "Einführung in die Kernresonanz-Spektroskopie", Universität München, 1963

(149) C.S. Johnson, Adv. Magn. Resonance 1, 33 (1965)

(150) H.S. Gutowsky und C.H. Holm, J.Chem.Phys. 25, 1228 (1956)

(151) G. Binsch, Topics Stereoch. 3, 106 (1968)

(152) G. Binsch, Univ. of Notre Dame, unveröffentlicht

(153) F. Bloch, Phys.Rev. 70, 460 (1946)

(154) S. Glasstone, K.J. Laidler und H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill, New York, 1941

(155) H. Christ, Diss. Univ. München, 1963

(156) A. Weissberger und E.S. Proskauer, "Technique of Organic Chemistry", Vol. 7: Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, Completely Revised 2nd Edn., Interscience, New York, 1955

(157) E.S. Swinbourne, "Auswertung und Analyse kinetischer Messungen", bearb. und übers. von O.F. Olaj, Verlag Chemie, Weinheim, 1975

(158) A.J. Schatenstein, "Isotopenaustausch und Substitution des Wasserstoffs in organischen Verbindungen", Berlin, 1963, S. 315

(159) H. Lindlar, Helv.Chim.Acta 35, 446 (1952)

(160) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Bd. V, 1b, 4. Aufl., G. Thieme, Stuttgart, 1972

(161) H. Staudinger, W. Kreis und W. Schilt, Helv.Chim.Acta 5, 743 (1922)

(162) K. Ziegler und H. Zeiser, Liebigs Ann.Chem. 485, 174 (1931)

(163) Organikum, 10. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971, S. 555

(164) C. Michel und S. Tchelitcheff, Bull.Soc.Chim.France 1964, 2230

(165) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie, Bd. XIII, 2a, 4. Aufl., G. Thieme, Stuttgart, 1972, S. 290

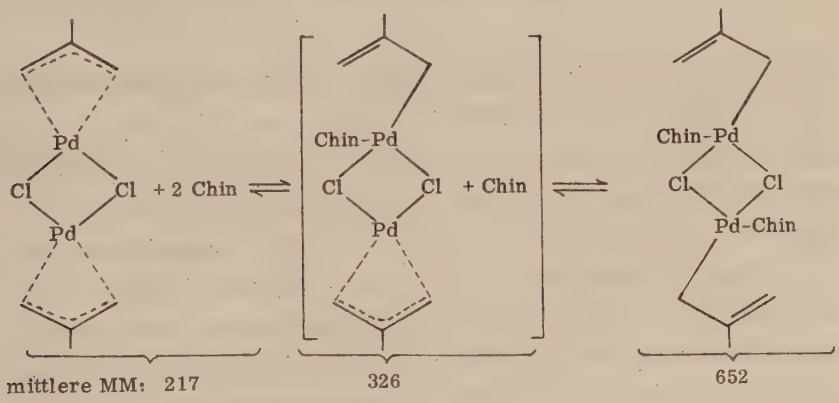
(166) F.B. LaForge, N. Green und W.A. Gersdorff, J.Amer.Chem.Soc. 70, 3707 (1948)

Nachtrag zu B 2.3.3

Der in Kap. 2.3.3 zur Deutung der Hochtemperatur-NMR-Spektren erstmals postulierte zweikernige Basen-σ-Komplex, der im Gleichgewicht mit Bis(allyl)-Komplex und nicht koordinierter Base steht, hat wenig Chancen, jemals isoliert zu werden. Eine Bestätigung seiner Existenz sollte möglich sein, wenn es gelingt, die temperaturabhängige Verschiebung des Gleichgewichts auf S. 78 durch Messung der durchschnittlichen Molmassen bei verschiedenen höheren Temperaturen aufzuzeigen.

Nach Drucklegung dieser Dissertation wurde uns ein Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer zugänglich, mit dem Molmassen bis zu Temperaturen von 135^{0}C gemessen werden können.

Infolge der temperaturabhängigen Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung des zweikernigen Basenkomplexes ist zu erwarten, daß bei Temperaturerhöhung > ca. 60^{0}C die mittlere gemessene Molmasse zwischen 217 und 652 eine stetige Zunahme erkennen läßt.



Versuchsdurchführung

Bei drei verschiedenen Konzentrationen von 2-Methylallyl(chinolin)palladiumchlorid in o-Dichlorbenzol bzw. Benzol wurden osmometrisch die Molmassen bei Temperaturen zwischen 32^{0}C und 135^{0}C bestimmt (Fehler in den Molmassen: ± 2%).

c_1 = 0,00788 g/g LM

c_2 = 0,01416 g/g LM

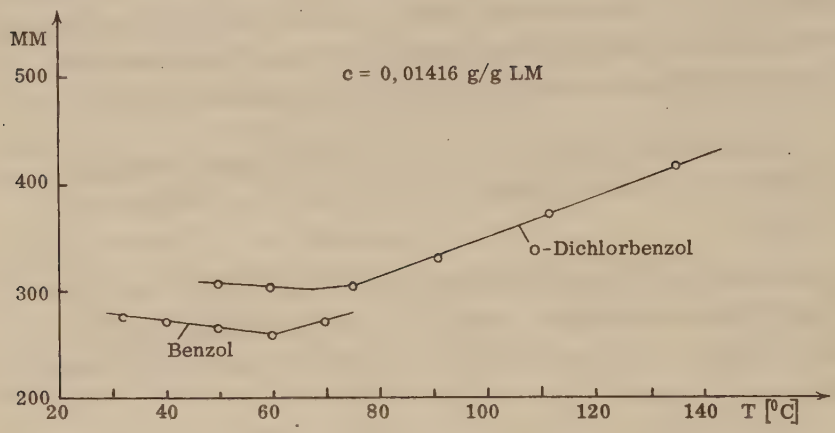
c_3 = 0,02035 g/g LM

LM: 32-70°C Benzol

50-135°C o-Dichlorbenzol

(Eichsubstanz: Azobenzol)

Ergebnis



Abhängigkeit der Molmasse von der Temperatur (2-Methylallyl(chinolin)palladiumchlorid in Benzol bzw. o-Dichlorbenzol)

(Eine Verfälschung der Meßergebnisse durch Verdampfen von in Lösung "frei" vorliegendem Chinolin während der Messung ist auszuschließen: Beim Versuch, die Molmasse von reinem Chinolin in o-Dichlorbenzol bei höheren Temperaturen zu bestimmen, stellte sich heraus, daß z.B. bei 112°C innerhalb weniger Minuten fast das gesamte Chinolin verdampft war. Das Verdampfen des Chinolins ließ sich am sehr raschen Absinken des Zeigers am Meßgerät erkennen. Ein ähnliches Absinken des Zeigers war jedoch bei den Messungen der Komplexlösungen nicht zu beobachten; wir konnten selbst bei der höchsten Meßtemperatur über mehrere Minuten hinweg einen Haltepunkt des Zeigers feststellen. Vermutlich wird das "freie" Chinolin in der Komplexlösung durch Dipolkräfte "festgehalten", sein Dampfdruck somit erheblich erniedrigt.)

Die ansteigenden Molmassen zwischen 75 und 135^{0}C (in o-Dichlorbenzol) bestätigen eindeutig die Verschiebung des oben stehenden Gleichgewichts und damit die Bildung des zweikernigen Basenkomplexes bei höheren Temperaturen. Das berechnete Molmassenminimum 217 - Hinweis für das alleinige Vorliegen von Bis(allyl)-Komplex und "freiem" Chinolin - tritt im gesamten Meßbereich jedoch nicht auf. Gefunden wird ein Minimum bei ca. 300 (zwischen 60 und 70^{0}C), was bedeutet, daß Bis(allyl)-Komplex und "freie" Base nicht nur mit dem zweikernigen Basen-σ-Komplex, sondern gleichzeitig auch noch mit dem einkernigen Basen-π-Komplex im Gleichgewicht stehen. Bei Temperaturerhöhung ($> 65^0$C) bildet sich zunehmend dimerer Basenkomplex, bei Temperaturerniedrigung ($< 65^0$C) zunehmend monomerer Basenkomplex.

Die größeren Molmassen in o-Dichlorbenzol, verglichen mit den in Benzol bei 50, 60 und 70^{0}C gefundenen, deuten darauf hin, daß das polare Lösungsmittel den zweikernigen Basen-σ-Komplex besser stabilisiert. Geringere Komplexkonzentrationen scheinen ebenfalls zu einer besseren Stabilisierung des σ-Komplexes zu führen, doch bewegen sich die ermittelten Werte in der Nähe der Fehlergrenzen (z.B. bei 112^{0}C: MMc_1 = 386; MMc_2 = 373; MMc_3 = 365).

Durch die Bestimmung der temperaturabhängigen Molmassen gelang es erstmals, die Existenz der von uns postulierten zweikernigen σ-Allyl-Basenkomplex-Spezies nachzuweisen (siehe auch S. 77 ff).

Lebenslauf

Bernhard Rau

geboren	am 16. August 1947 in Augsburg
Eltern	Franz Rau, selbst. Handwerksmeister
	Thilde Rau, geb. Huber
verheiratet	mit Waltraud Rau, geb. Gilgin

Ausbildung

1954-1959	Volksschule in Augsburg
1959-1968	Neusprachliches Gymnasium in Augsburg und Mathem.-Naturwissenschaftl. Gisela-Gymnasium in München
Juni 1968	Abitur am Gisela-Gymnasium
1968-1969	Studium der Naturwissenschaften, Universität München
1969-1973	Studium der Chemie, Universität München
Oktober 1971	Diplom-Vorprüfung
Oktober 1973	Diplom-Hauptprüfung
Seit Oktober 1973	Anfertigung der Diplomarbeit und Dissertation im Institut für Organische Chemie der Universität München
Seit Oktober 1973	Wissenschaftlicher Angestellter
Seit Juli 1974	Diplom-Chemiker